

**Studien über n-Alkanolkomplexe von Montmorilloniten
mit 3d-Übergangsmetallkationen und
über katalytische Reaktionen von Oleylalkohol
an Montmorilloniten**

Peter Brunner

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555615_0065

Studien über n- Alkanolkomplexe von Montmorilloniten
mit 3d-Übergangsmetallkationen und über katalytische
Reaktionen von Oleylalkohol an Montmorilloniten

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt
von
Peter Brunner
aus
Neuhaus

München
1977

1. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiß

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. P. Boehm

Tag der mündlichen Prüfung: 11.2.1977



Meinen Eltern

gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1973 bis September 1976 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Die Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Prof. Dr. A. Weiß. Für sein stetes Interesse, seine wertvollen Anregungen und die vielen klärenden Diskussionen möchte ich mich herzlich bedanken.

An dieser Stelle möchte ich auch allen technischen Angestellten danken, die durch ihre Mithilfe zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt auch Herrn Schmidbauer und Herrn Tzafaras, die im Rahmen eines Fortgeschrittenen-Praktikums am experimentellen Teil dieser Arbeit beteiligt waren.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	1
1. Inhaltsübersicht	1
2. Problemstellung	7
3. Einführung in die Chemie der Schichtsilicate	8
B. Materialien und Methoden	15
1. Verwendete Materialien	15
1.1 Die natürlichen Tonminerale und die Herstellung homoionischer Präparate	15
1.2 Die verwendeten Chemikalien und ihre Kenndaten	21
2. Darstellung der Alkanolkomplexe	24
3. Darstellung der Fettsäurekomplexe	28
4. Durchführung von Versuchen zum katalytischen Verhalten von Montmorilloniten	30
5. Charakterisierung von Verbindungen	32
5.1 Röntgenographische Methoden	32
5.2 Spektroskopische Methoden	36
5.3 Bestimmung von Jodzahl und Hydroxylzahl	36
5.4 Bestimmung der Viskosität und des Molekulargewichts	37
C. Ergebnisse an Alkanolkomplexen	39
1. Allgemeines	39
2. Beschreibung der Phänomene	41
3. Die β -Phasen	48
3.1 Die β_0 -Phasen	48
3.2 Die Temperaturabhängigkeit und ihre Deutung durch Pechhold-Kinken	53
3.3 Das experimentelle Kinkinkrement und die "kritische Kinkkonzentration"	56
3.4 Die sprunghafte Abstandsänderung und die Ordnung zu Kinkblöcken	59
3.5 Die Lage der Zwischenschichtkationen in den β -Phasen	61

	Seite
4. Die β/α -Umwandlung	65
4.1 Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge	65
4.2 Einfluß der Kationen	
4.2.1 Wertigkeit der Zwischenschichtkat- ionen	65
4.2.2 Die β d-Zwischenschichtkationen - Kristallfeldeffekt	68
4.3 Einfluß einer Alterung	70
5. Die α -Phasen	75
6. Die γ -Phasen	81
7. Hystereseerscheinungen - Modelle für Kurz- zeitinformationsspeicherung in Lipid- schichten von Membranen	98
8. Phasendiagramm	105
9. Oleylalkoholkomplexe	109
10. Fettsäurekomplexe	113
D. Katalytische Reaktionen	116
1. Festlegung der experimentellen Bedingungen	116
1.1 Temperaturabhängigkeit	117
1.2 Zeitabhängigkeit	117
1.3 Folgerungen aus Temperatur- und Zeit- abhängigkeit	120
2. Ergebnisse	120
3. Versuche zur Deutung der Reaktionsprodukte	128
4. Charakterisierung des Diolethäthers	139
5. Rolle des Schichtsilicates	140
E. Anhang	144
Literaturverzeichnis	165

A. Einleitung

1. Inhaltsübersicht

Schichtsilicate vom Typ des Montmorillonits werden in der Industrie unter anderem als wirksame Katalysatoren für die Dimerisierung ungesättigter Fettsäuren eingesetzt. Auf die katalytische Wirkung haben die Zwischenschichtkationen einen entscheidenden Einfluß. Besonders auffallend ist, daß Alkanole gleicher Kettenlänge und mit gleicher Lage der Doppelbindung nicht dimerisiert werden können. Man erwartet, daß z. B. bei 9-cis-Octadecensäure und 9-cis-Octadecen-1-ol der Einfluß der polaren Endgruppe auf die Reaktivität der Doppelbindung vernachlässigbar wird. Ein unterschiedliches Verhalten könnte dann nur darauf beruhen, daß die Alkanole mit den Silicaten andere Komplexe bilden als die Carbonsäuren.

Im ersten Teil der Arbeit wurden deshalb mit Montmorillonit mit 3d-Übergangskationen als Zwischenschichtkationen durch die "Propping-Open"-Methode Alkanolkomplexe dargestellt und temperaturabhängig untersucht. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

1. n-Alkanole mit mehr als 4 C-Atomen in der Kette ordnen sich im Schichtzwischenraum in bimolekularen Alkanolschichten an. Die Alkylketten stehen darin mit ihrer Längsachse senkrecht zu den Silicatschichten. Sie liegen in all-trans-Konformation vor.

2. Bei Temperaturerhöhung wandeln sich die all-trans-Ketten in Ketten mit definierten $gt\bar{g}$ -Konformationen (Pechhold-Kinken) um, ohne daß sich die chemische Zusammensetzung ändert. Die bei gleicher chemischer Zusammensetzung nur durch die Anzahl der Kinken sich unterscheidenden Alkanolkomplexe wer-

den als β -Phasen bezeichnet (β_0 = all-trans-Form, β_1 = Form mit einer Pechhold-Kinke 1. Ordnung, β_ω = Form mit ω Pechhold-Kinken 1. Ordnung oder einer Kinke ω -ter Ordnung). In einzelnen Fällen, vor allem bei ungenügend getemperten Präparaten, stellen sich diese Rotationsisomere nicht in scharfen Stufen, sondern in einer statistischen Folge ein.

3. Die stufenweise Umwandlung ist mit einer sprunghaften Verkürzung des Schichtabstandes verbunden. Das ideale Kinkinkrement von $1,27 \text{ \AA}$ pro Kinke wird nur in Sonderfällen erreicht. Eine statistische Auswertung ergab als häufigstes Kinkinkrement einen Wert von $0,8 \text{ \AA}$, wenn alle Stufen gewertet wurden. Zählt man Stufen mit Höhen von weniger als $0,5 \text{ \AA}$ mit zur jeweils vorhergehenden bzw. darauf folgenden Stufe, so wird der Wert $1,20 \text{ \AA}$. Das ideale Kinkinkrement ist theoretisch nur für isolierte Alkylketten zu erwarten. Für ein paralleles Bündel von Polyäthylenmolekülen mit der Möglichkeit zur Energiedissipation entlang der Kette hat Pechhold einen Wert von etwa $1,02 \text{ \AA}$ errechnet. Der eigene experimentell ermittelte Wert kommt diesem Wert recht nahe.

4. Für die maximale Kinkkonzentration wurden Werte zwischen $0,06$ und $0,09$ Kinken pro $-\text{CH}_2-$ Gruppe eines Kettenpaares gefunden. Nur mit Kupfer als Zwischenschichtkation wurden Werte bis zu $0,19$ beobachtet.

5. Bei einer kritischen Temperatur $T_{\beta/\alpha}$ wird ein Teil des gebundenen Alkanols aus dem Schichtzwischenraum ausgequetscht. Dabei entstehen die sogenannten α -Phasen, deren Schichtabstand um 8 bis $16 \text{ \AA}$ kürzer ist als der Abstand der jeweils zugehörigen β -Phase. Die Umwandlungstemperatur liegt umso höher, je länger die Alkylkette des Alkanols ist.

6. Die β/α -Umwandlung kann nicht als simpler Aufschmelzvorgang der Alkylketten aufgefaßt werden, denn auch bei den

α -Phasen treten wieder Umwandlungen auf, die durch kleine reproduzierbare Abstandsänderungen charakterisiert sind und in einem "aufgeschmolzenen" System nicht denkbar wären.

7. Die Umwandlungstemperatur β/α hängt in charakteristischer Weise von der Ladungsdichte und von der Art der Zwischenschichtkationen ab. Sie liegt umso höher, je mehr Kationen pro Flächeneinheit des Schichtsilicates gebunden sind. Dies hängt damit zusammen, daß in den Alkanolkomplexen zwei unterschiedliche Arten von Alkanolmolekülen vorhanden sind: Die fester gebundenen Alkanolmoleküle, welche über H-Brückenbindungen zu den O-Atomen der Silicatschicht und über Ionen-Dipolwechselwirkungen an Zwischenschichtkationen gebunden sind, und lockerer gebundene Moleküle, welche nur H-Brückenbindungen ausbilden und die Hohlräume zwischen den Alkanol-Kation-Komplexen ausfüllen. Mit steigender Kationendichte nimmt die Zahl der lockerer gebundenen Alkanolmoleküle ab. Daher steigt in der gleichen Richtung die Temperatur der mit einer Alkanolabgabe verbundenen β/α -Umwandlung.

8. In der Reihe der Proben mit $3d$ -Übergangsmetallkationen M^{2+} haben die d^8 -Ionen eine ungewöhnlich niedrige Umwandlungstemperatur. Die Abweichungen von einem linearen Zusammenhang zwischen den Mn^{2+} - und Zn^{2+} -Derivaten stimmen mit der oktaedrischen Stabilisierungsenergie dieser Kationen überein. Sie sind dementsprechend bei Ni^{2+} am größten.

9. Die β/α -Umwandlung kann bei mehrmaligem Aufheizen und Abkühlen eine reproduzierbare Hysteresisschleife in der Meßkurve $d_L(\text{\AA}) = f(T(^{\circ}C))$ ergeben. Der Inhalt der Hysteresisschleife läßt sich als reversibler Entropieumsatz deuten. Ein solches System entspricht einem Informationsspeicher. Die Fähigkeit zur Informationsspeicherung in solchen Komplexen erscheint von allgemeiner Bedeutung, weil analog gebaute bimolekulare Schichten langkettiger Verbindungen in allen biologischen Membranen auftreten.

10. Umwandlungstemperatur β/α und Inhalt der Hysteresiskurve hängen etwas von der Packungsdichte der Alkanolmoleküle im Schichtzwischenraum ab. Offensichtlich haben die Komplexe eine zwar endliche, aber enge Phasenbreite. Je größer die Packungsdichte ist, desto höher werden die Umwandlungstemperaturen und desto mehr tritt der Einfluß der oktaedrischen Stabilisierungsenergie zurück. Die Packungsdichte erreicht ihren oberen Grenzwert mit einer sehr langen Alterungsdauer (Wochen oder Monate).

11. Mit sehr langen n-Alkanolen tritt neben den β - und α -Phasen bei niedrigen Temperaturen eine weitere Reihe zusammengehöriger Phasen auf, die als γ -Phasen bezeichnet werden. In diesen γ -Phasen liegen mit großer Wahrscheinlichkeit annähernd in der Mitte gefaltete Alkylketten vor. Bei höheren Temperaturen wandeln sich die γ -Phasen unter Alkanolaufnahme in β -Phasen um. Die Umwandlung ist reversibel. Die Reversibilität spricht dafür, daß die zur Deutung der Kettenfaltung in kristallinem Polyäthylen angenommene kinetische Erklärung nicht richtig ist. Die thermodynamische Deutung nach Fischer und Peterlin erscheint eher gerechtfertigt.

12. Zum Beweis der Kettenfaltung wurden eindimensionale Fourierprojektionen auf die Schichtnormale gerechnet. Die Auflösung ist nur etwas besser als $1 \text{ \AA}$. Die Ergebnisse sprechen stark für die Kettenfaltung.

13. Die Umwandlung γ/β verläuft in günstigen Fällen in Stufen mit einer Stufenhöhe von 3,0 bis $3,3 \text{ \AA}$. Das rührt daher, daß sich zwischen Silicatschicht und Methylenden der zurückgefalteten Ketten zunächst horizontal liegende Alkanmoleküle einschieben.

Die "Entfaltung" mit steigender Temperatur führt häufig nicht zur β_0 -Phase, sondern zu einer höheren β_1 -Phase. Beim Abkühlen kann man dann niedrigere β -Phasen zum Teil bis zur β_0 -

Phase mit all-trans-Konformation der Ketten als metastabile Zwischenstufen erfassen. Die Hysterese zur Rückumwandlung in die γ -Phase kann hier sehr ausgeprägt sein. Die Umwandlung kann mehrere Tage oder Wochen in Anspruch nehmen.

14. Der erwartete Zusammenhang zwischen der Bildung von γ -Phasen und der Schichtladung des Silicats ließ sich nicht sicher beweisen. Bei hoher Kationendichte wurde zwar auch in Tetradecanolkomplexen zunächst ein kleinerer Schichtabstand erhalten, der Absolutwert unterschied sich aber nur wenig von dem der α -Phasen. Wenn hier nicht ungewöhnlich starke kinetische Hemmungen vorliegen, könnte es sich aber auch um Analooga zu den von S. Fitz aufgefundenen δ -Phasen handeln.

15. Die Ermittlung eines vollständigen Phasendiagramms für Komplexe langkettiger Alkanole mit Montmorillonit ist mit großen Schwierigkeiten verbunden, da die Komplexbildung zum Teil stark kinetisch gehemmt ist. Erst die Anwendung einer Methode, mit der diese kinetischen Hemmungen wenigstens teilweise überwunden werden, machte es möglich, ein vereinfachtes Phasendiagramm für ein System aufzustellen.

16. Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde untersucht, ob sich die katalytischen Wirkungen, welche Montmorillonit auf ungesättigte Fettsäuren ausübt, auch auf ungesättigte Alkanole übertragen lassen.

Versuche mit Li-Montmorillonit, der für die Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren die höchste katalytische Aktivität besitzt, zeigten, daß tatsächlich keine nennenswerte Wirksamkeit für die Dimerisierung oder eine andere Veränderung von Oleylalkohol vorliegt. Als wahrscheinliche Ursache stellte sich heraus, daß Oleylalkohol Li-Montmorillonitkomplexe mit relativ steil stehenden Alkylketten bildet, während die Carbonsäuren Komplexe mit flachliegenden Molekülen bilden.

(Schichtabstand Ölsäurekomplex des Li-Montmorillonits: 13,6 Å
Schichtabstand Oleylalkoholkomplex des " : 40,8 Å)
Man kann daraus folgern, daß die Silicatschicht die Doppelbindung aktiviert. Wenn der steil stehende Komplex vorliegt, ist die Entfernung Silicat-Doppelbindung zu groß (im Mittel 7,6 Å) und die Doppelbindung wird nicht aktiviert.

17. Durch systematische Untersuchungen wurde eine Reihe von Zwischenschichtkationen gefunden, welche Alkanolkomplexe erzwingen, in denen die Alkanolmoleküle mit ihrer Längsachse flach zu den Silicatschichten liegen. Solche Kationen sind z. B.: Tetramethylammonium-, Tetraäthylammonium-, Tetrabutylammonium-, Tetramethyläthylendiammonium-, Benzyltrimethylammonium- und Tetramethylphosphoniumion. Mit derartigen Kationen konnten dann tatsächlich katalytische Wirkungen auf den Oleylalkohol nachgewiesen werden. Die Zwischenschichtkationen spielen also eine entscheidende Rolle. Man muß daher annehmen, daß auch hier Reaktionen vor allem zwischen den Schichten und nicht an der äußeren Oberfläche stattfinden.

18. Von besonderem Einfluß auf das Versuchsergebnis ist die Belegungsdichte mit Zwischenschichtkationen. Ist die Belegungsdichte hoch und sind die Zwischenschichtkationen sperrig, so daß zwischen ihnen jeweils nur isolierte Moleküle Platz finden, findet man entweder keine katalytische Wirkung oder nur eine leichte Ätherbildung, da hier, und auch nur in günstigen Fällen, die Hydroxylendgruppen miteinander in Reaktion treten können. Liegt eine geringere Packungsdichte vor, oder sind kleinere Kationen eingelagert, so daß sich zwischen zwei Kationen jeweils zwei Alkanolmoleküle flach anordnen können, kommt es neben der Ätherbildung zu anderen Dimerisierungsreaktionen. Phosphoniumionen als Zwischenschichtkationen lenken die Reaktionen sehr spezifisch zur Bildung von Dioleyläther.

2. Problemstellung

Die Verwendung von Schichtsilicaten bei technischen Prozessen hat in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen. Unter anderem werden sie als Katalysatoren bei der Dimerisierung langkettiger ungesättigter Carbonsäuren eingesetzt (1,2,3,4). Hierbei werden dimere Säuren in hoher Ausbeute erhalten. Bei der Untersuchung der dabei ablaufenden Reaktionen hat sich gezeigt, daß Feinheiten im Bau der Silicate eine wesentliche Rolle spielen. Daneben fällt besonders auf, daß die polare Endgruppe der zu dimerisierenden Verbindung sich entscheidend auswirkt. So lassen sich unter gleichartigen Bedingungen ungesättigte Alkohole im Gegensatz zu Carbonsäuren nicht zu Diolen dimerisieren. Bei Ölsäure ist an der Dimerisierungsreaktion die Doppelbindung zwischen C-Atom 9 und 10 verantwortlich. Man würde eigentlich erwarten, daß ein Einfluß von Substituenten am C-Atom 1 auf die C-Atome 9 und 10 vernachlässigbar ist. Dies ist jedoch nicht der Fall. Es gibt bisher keinerlei Anhaltspunkte dafür, daß ein Durchgriff von C₁ auf C₉ über die C-C -Kette erfolgen könnte. Man muß daher annehmen, daß die Wechselwirkung mit den Silicatschichten einen entscheidenden Einfluß ausübt. Aus diesem Grunde wurde in der vorliegenden Arbeit die Komplexbildung von Montmorillonit mit langkettigen Alkoholen und Carbonsäuren und der Einfluß der Struktur dieser Komplexe auf die katalytischen Reaktionen eingehend untersucht. Dabei mußte beachtet werden, daß die Komplexbildung stark temperaturabhängig ist und daß die Mehrzahl der Komplexe mit langkettigen Verbindungen temperaturabhängig eine Vielzahl von Phasenänderungen eingeht. Diese Phasenumwandlungen wurden näher studiert.

Aus der Patentliteratur ist bereits bekannt, daß die katalytische Aktivität durch die Art der Zwischenschichtkationen entscheidend beeinflusst wird. Aus diesem Grunde wurde der Kationeneinfluß auf die Komplexbildung eingehender untersucht. Dies führte zur Entdeckung eines charakteristischen Zusammenhangs zwischen den Phasenumwandlungstemperaturen und der oktaedrischen Kristallfeldstabilisierungsenergie der Zwischenschichtkationen.

3. Einführung in die Chemie der Schichtsilicate

Von den in ihrer Struktur sehr vielseitigen Schichtsilicaten wurden in der vorliegenden Arbeit nur typische Tonminerale untersucht. Diese lassen sich nach Struktur und Eigenschaften in drei große Gruppen einteilen (5):

1. Tonminerale vom Strukturtyp des Kaolinit
2. Glimmerartige Schichtsilicate
3. Tonminerale vom Chlorittyp

Ihnen allen liegt das gleiche Strukturprinzip hinsichtlich des Si-O-Verbandes zugrunde. Die Siliciumatome sind innerhalb der einzelnen Schichten tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben. Drei dieser Sauerstoffatome gehören gleichzeitig jeweils auch zu benachbarten Tetraedern. So bilden sich zweidimensional unendliche Tetraederschichten mit der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$. Die vierten, nicht an einer Si-O-Si-Bindung beteiligten Sauerstoffatome stehen alle nach der gleichen Seite aus der Schicht heraus. Dies führt dazu, daß derartige Anionenschichten für sich allein unbeständig sind. Sie werden erst durch Kondensation der herausstehenden Si-OH-Gruppen mit $\text{M}(\text{O},\text{OH})$ -Schichten stabilisiert; in diesen sind die M-Atome oktaedrisch umgeben. Die verschiedenen Typen von Schichtsilicaten unterscheiden sich durch die Art und Verknüpfung mit den $\text{M}(\text{O},\text{OH})$ -Schichten.

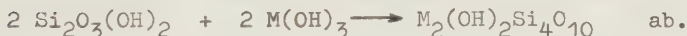
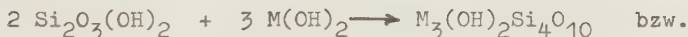
Bei den Mineralien des Kaolinittyps ist jeweils ein tetraedrischer Si_2O_5 -Verband mit einer Oktaederschicht verknüpft. Dies führt zu den Formeln:

$\text{Al}_4(\text{OH})_8$	Si_4O_{10}	bzw.	$\text{Mg}_6(\text{OH})_8$	Si_4O_{10}
oktaedr.	tetraedr.		oktaedr.	tetraedr.
Verband;	Verband		Verband;	Verband
dioktaedr.			trioktaedr.	

Bei den glimmerartigen Schichtsilicaten ist eine Oktaederschicht mit zwei Si_2O_5 -Tetraederschichten kondensiert. In den Chloritgruppen schließlich liegt das gleiche Kondensationsprinzip wie in der Glimmergruppe vor. Die einzelnen Glimmerschichten sind aber durch eine $\text{M}^{+2}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{M}^{+3}(\text{OH})_3$ -Schicht voneinander getrennt.

In einer Reihe von Schichtsilicaten folgen Schichten mit unterschiedlichem Kondensationsprinzip von tetraedrischen und oktaedrischen Schichten regelmäßig oder statistisch aufeinander. Diese Schichtsilicate faßt man als eigene Gruppe "Schichtsilicate mit Artenfehlordnung" oder "Mixed-Layer-Silicate" zusammen.

In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Silicate aus der Gruppe der glimmerartigen Schichtsilicate verwendet. Formal leiten sich diese von den Reaktionen einer Dikieselsäure $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ nach



Zum Ladungsausgleich müssen in der oktaedrischen Schicht pro Si_4O_{10} -Einheit 6 positive Ladungen untergebracht werden, d.h. entweder zwei dreiwertige oder drei zweiwertige Kationen. Vom Bau her stehen pro Si_4O_{10} -Einheit drei oktaedrische Plätze zur Verfügung. Mit M^{2+} -Kationen müssen diese vollständig besetzt sein, und man spricht von trioktaedrischen glimmerartigen Schichtsilicaten. Mit dreiwertigen Kationen werden nur zwei Drittel der Oktaederlücken besetzt. In diesem Falle spricht man von dioktaedrischen Schichtsilicaten. Formal sind alle möglichen Übergänge denkbar. Experimentell gelingt die Kennzeichnung solcher Übergänge allerdings nur wenig befriedigend. Die mit der Besetzung des letzten Drittels der oktaedrischen Lücken verbundene Aufweitung des Gitters läßt nur

die Endglieder einer solchen Übergangsreihe zuverlässig erkennen.

Die auf die beschriebene Art gebildeten Schichten sind elektrisch neutral. Im trioktaedrischen Fall mit Mg als oktaedrischem Kation liegt das Silicat Talk, im dioktaedrischen Fall mit Al^{3+} als M^{3+} das Mineral Pyrophyllit vor. Der elektrisch neutrale Verband ist allerdings ein Sonderfall. Durch isomorphe Substitution können negative Ladungen erzeugt werden, z. B. durch den Ersatz von dreiwertigen Kationen auf Oktaederplätzen durch zweiwertige oder von Silicium auf Tetraederplätzen durch Aluminium oder ein anderes dreiwertiges Kation geeigneter Größe. Die dadurch in den einzelnen Schichten bedingte negative Überschußladung muß durch eine äquivalente Menge Kationen im Schichtzwischenraum ausgeglichen werden. Dies ist in der Abb. 1 schematisch für ein dioktraedrisches Beispiel dargestellt.

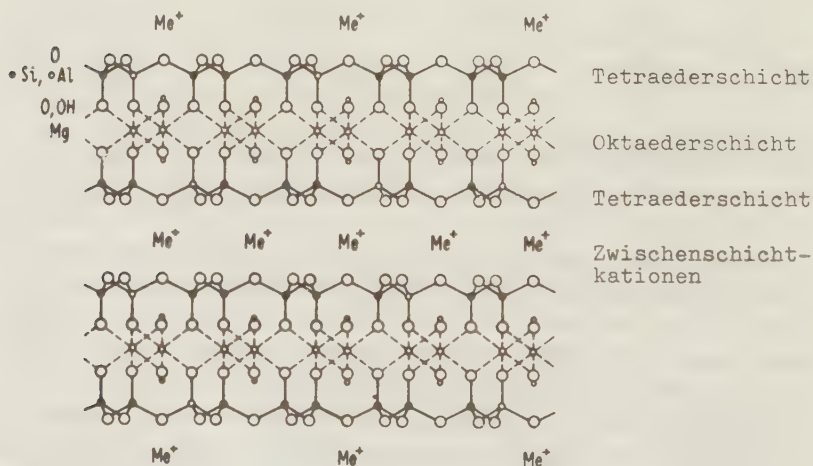
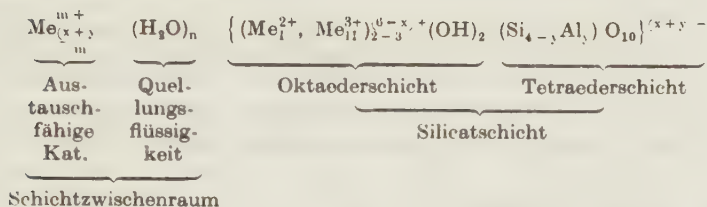


Abb. 1 Strukturschema eines dioktaedrischen glimmerartigen Schichtsilicates

Die kristallchemische Formel der glimmerartigen Schichtsilicate kann diesem Aufbau entsprechend allgemein formuliert werden als



Solange die Schichtladung $(x+y) < 0,7$ ist, stehen pro Zwischenschichtkation etwa $34 \text{ \AA}^2$ Schichtfläche zur Verfügung. Die Kationen können sich daher solvatisieren. Als Folge der Solvation kann sich der Schichtabstand entsprechend der Größe und Molekülgestalt sowie der Menge der Solvatmoleküle (Quellungsflüssigkeit) mehr oder weniger stark erhöhen. Durch eine Erniedrigung des Dampfdruckes können die Solvatmoleküle wieder reversibel unter entsprechender Abstandsverringering entfernt werden. In Sonderfällen kann die Solvation der Schichten und der Zwischenschichtkationen zur Ausbildung diffuser Ionendoppelschichten und damit zur elektrostatischen Abstößung benachbarter Schichten führen. Auf diese Weise können sich die Kristalle in einzelne, voneinander isolierte und voneinander unabhängige Schichten aufteilen. Dieses Verhalten wurde von U. Hofmann als eindimensionale innerkristalline Quellung bezeichnet. Inzwischen hat man viele Schichtengitter mit ähnlichem Verhalten kennengelernt; in den meisten Fällen können in diese allerdings nur zwei Flüssigkeitsschichten reversibel eingebaut werden. Bei einer derart limitierten Ausdehnung des Schichtzwischenraumes spricht man heute bevorzugt von Intercalations- oder Schichteinlagerungsverbindungen.

Das Einlagerungsverhalten glimmerartiger Schichtsilicate wird vor allem durch vier Faktoren beeinflusst:

- a) Die Summe $(x+y)$ von Kationen, die auf Tetraeder- (x) und Oktaederplätzen (y) substituiert sind und den Schichtverband zu einem negativ geladenen Makroanion machen,
- b) die Wertigkeit m der austauschfähig gebundenen Kationen,
- c) die Art der oktaedrisch umgebenen Kationen Me_I und Me_{II} innerhalb der Schichten und
- d) das Verhältnis $x:y$.

Der Einfluß der Faktoren c) und d) ist im Vergleich zu a) und b) weniger augenfällig. Ist $x > 0$, $y = 0$ (=Ersatz von dreiwertigen Kationen auf Oktaederplätzen durch zweiwertige), so spricht man von einem montmorillonitischen Ladungstyp, bei $x = 0$, $y > 0$ (= Substitution von Silicium durch Aluminium oder ein anderes dreiwertiges Kation) von einer beidellitischen Ladungsverteilung. Im ersten Fall kann man sich die negativen Ladungen gleichmäßig über die Schicht verschmiert denken, im zweiten hat man mit streng lokalisierten Ladungen zu arbeiten.

Für montmorillonitische Tonminerale liegt die Größe der Schichtladung pro $(Si,Al)_4O_{10}$ -Einheit zwischen 0,25 und 0,55. Der entsprechende Bereich bei Vermiculiten ist 0,55 bis 0,7. Die niedriger geladenen Silicate haben überwiegend montmorillonitische Ladungsverteilung. Eine Ladungszunahme $(x+y)$ begünstigt beidellitische Ladungsverteilung. Dies steht auch im Einklang mit den einfachen Pauling'schen Regeln über die Stabilität von Ionengittern.

Zwischen den parallel liegenden Schichten wirken einerseits anziehende Van der Waals-Kräfte, andererseits elektrostatische Anziehungen, die umso größer sind, je höher die Schichtladung, je höher die Ladung der Zwischenschichtkationen und je gleichmäßiger deren Anordnung in der Mitte zwischen den angrenzenden Silicatanionen ist. Unterschreitet die Schichtladung einen gewissen kritischen Grenzwert, der bei $(x+y) = 0,7$ bis $0,75$ liegt, so kann die Solvatationsenergie der Zwischenschichtkationen die elektrostatische Anziehung überwiegen: die Kristalle können dann Solvatwasser zwischen die Schichten aufnehmen. Die dann solvatisierten, im Schichtzwischenraum gebundenen Kationen sind innerhalb der Solvathüllen parallel zu den Schichten gut beweglich; dementsprechend lassen sie sich gegen andere Kationen (anorganische und organische) in einer angrenzenden Lösung bei entsprechenden Konzentrationsverhältnissen austauschen. Als direkte Meßgröße für diesen Kationenaustausch wurde das Kationenaustauschvermögen eingeführt. Die Austauschkapazität (CEC) wird in mval/100 g Silicat angegeben. Bei der experimentellen Bestimmung der Austauschwerte stört die sogenannte "Salzfreie Wasserhaut" (= "negative Anionenadsorption"). Dazu kommen Abweichungen von der mittleren Zusammensetzung am Rande der Kristalle. Eine direkte Rückrechnung von der Austauschkapazität auf das Ausmaß des isomorphen Ersatzes innerhalb der Silicatschichten ist daher problematisch, vor allem dann, wenn die spezifische Oberfläche der Probe sehr groß wird. Bei größeren Kristallen können solche zusätzlichen Beiträge der äußeren Oberfläche vernachlässigt werden. In diesem Fall kann man aus der Größe der Elementarzelle, der Zahl der Formeleinheiten pro Zelle und der Schichtladung die für ein einwertiges Kation im Schichtzwischenraum zur Verfügung stehende Fläche ($\text{\AA}^2/e$) errechnen. Diese Fläche bezeichnet man als Äquivalentfläche. Zu ihrer Errechnung wird angenommen, daß alle Zwischenschichtkationen in einer Ebene angeordnet sind. So erhält man z.B. für Muskovit ($a=5,208 \text{ \AA}$, $b=8,995 \text{ \AA}$,

Grundfläche der Elementarzelle = $46,85 \text{ \AA}^2$, Zahl der Formel-einheiten = 2, Zahl der Zwischenschichtkationen = 2) als Äquivalentfläche:

$$\frac{a \cdot b}{2} \left[\frac{Q^2}{e} \right] = 23,42 \left[\frac{Q^2}{e} \right]$$

Außer Wasser sind viele andere polare organische Verbindungen zur Solatation der Schicht und der Zwischenschichtkationen befähigt, so daß eine Vielzahl verschiedener Einlagerungsverbindungen möglich wird. Bei ihrer Bildung bleiben die Silicatschichten unverändert. Der Abstand zwischen den Schichten erhöht sich jedoch je nach Größe und Orientierung der eingelagerten Moleküle. Diese lassen sich durch andere polare organische Moleküle verdrängen. Behandelt man z.B. einen Montmorillonit, dessen Zwischenschichtkationen in hydratisierter Form vorliegen, mit Methanol oder Äthanol, so werden bei entsprechend hoher Konzentration des Alkohols die Wassermoleküle verdrängt, und es entstehen Alkanolkomplexe.

Die anorganischen Zwischenschichtkationen lassen sich auch gegen organische Kationen austauschen. Die Einführung organischer Kationen zwischen die Schichten ist von grober Bedeutung: Größe und Gestalt der Kationen sind beinahe beliebig veränderbar und den jeweiligen Anforderungen anzupassen.

Durch die Einführung organischer Zwischenschichtkationen wird die Aufnahme polarer organischer Verbindungen (z.B. n-Alkylamine, n-Alkanole, Ketone, Nitrile, Aromaten etc.) erleichtert.

B. Materialien und Methoden

1. Verwendete Materialien

1.1. Die natürlichen Tonminerale und die Herstellung homonischer Präparate

Die verwendeten Tonminerale und ihre Kenndaten sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Mehrzahl dieser Proben wurde in die Untersuchungen miteinbezogen, um den Einfluß der Ladungsdichte zu überprüfen. Alle übrigen Untersuchungen wurden mit einem besonders reinem Montmorillonit von Niederbayern aus der Grube Schwaiba durchgeführt.

Die Schichtsilicate liegen in der Natur in uneinheitlicher Form vor; sie enthalten in der Regel als Zwischenschichtkationen Calcium und Magnesium, gelegentlich auch Natrium. Da die Zwischenschichtkationen die Eigenschaften der Tonminerale wesentlich beeinflussen können, mußten zunächst homonische Proben hergestellt werden. Dazu wurden die Ausgangsproben zerkleinert, in Wasser aufgeschüttelt und gröbere Anteile, die auch Verunreinigungen wie Quarz und Glimmer enthielten, abgeschlämmt.

Zum Kationenaustausch wurden je 50 g der so gereinigten, luftgetrockneten Proben in einer 500 ml Flasche in 300 ml einer ca. 0,1 molaren Lösung des jeweiligen Salzes (Sulfat bzw. Chlorid) suspendiert und von Zeit zu Zeit gut aufgeschüttelt. Nach drei Tagen wurde absetzen gelassen und die überstehende Flüssigkeit vorsichtig abdekantiert (bzw. abgesaugt). Die zurückbleibende dickflüssige Suspension wurde dann zunächst zweimal mit je 300 ml destilliertem Wasser aufgeschüttelt, und nach dem Absitzen der Suspension die überstehende Flüssigkeit vorsichtig abgezogen. Dann wurde das Tonmineral erneut mit 300 ml der entsprechenden ca. 0,1 molaren Salzlösung

sung versetzt und gut aufgeschüttelt. Im Verlauf der nächsten drei Tage wurde wieder gelegentlich umgeschüttelt, dann zum Absitzen ruhig gestellt und schließlich die überstehende Lösung abgezogen. Der auf diese Weise einheitlich mit einer Kationensorte belegte Montmorillonit wurde nun ausgewaschen bis das Waschwasser frei von Sulfat- bzw. Chloridionen war. Durchschnittlich wurden zum Auswaschen 10 mal 500 ml destilliertes Wasser gebraucht.

Bei der Belegung mit Natriumionen ergaben sich beim Auswaschen Schwierigkeiten, da einheitlich mit Natriumionen belegter Montmorillonit in Wasser bei Elektrolytgehalten von $< 0,01$ n sich in einzelne Silicatschichten aufteilt und stabile kolloide Lösungen bildet. In diesem Fall mußte der Montmorillonit dialysiert werden. Bei der Belegung mit zweiwertigen Eisen- oder Manganionen bestand die Gefahr, daß die Kationen oxidiert werden. Daher mußte bei allen Operationen anstelle von destilliertem Wasser entgastetes Wasser verwendet werden, in das kurz SO_2 eingeleitet worden war. Vor dem Verschließen der Flaschen wurde zusätzlich noch gut mit Stickstoff gespült.

Nach vollständigem Auswaschen wurde die Suspension gefriergetrocknet. Es hat sich bei verschiedenen Versuchen herausgestellt, daß durch dieses Trocknungsverfahren die Präparate besonders locker werden, leicht redispergierbar und gut reaktionsfähig sind.

Neben den anorganischen Kationen wurde auch eine Anzahl organischer Kationen durch Kationenaustausch eingeführt, die sich in ihrer Größe und Molekülgestalt stark voneinander unterscheiden. Dadurch ergab sich neben der Variation der Größe und Wertigkeit anorganischer Kationen eine weitere Möglichkeit, die Komplexbildung der Tonminerale mit organischen Substanzen zu beeinflussen.

Tab. 1 Verwendete Tonminerale und ihre Kenndaten, sowie die jeweils durch vollständigen Austausch eingeführten Zwischen-schichtkationen.

Silicat und Herkunft	(x+y) ¹⁾	F ²⁾	CEC ³⁾	eingetauschte Zwischen-schichtkationen
Hektorit Kalifornien	0,25	100	65	Mn ⁺⁺ Co ⁺⁺ Ni ⁺⁺ Cu ⁺⁺ Zn ⁺⁺
Montmorillonit Niederbayern	0,25-0,31	79-100	65-85	
Grube Traich	0,28			Mn ⁺⁺ Co ⁺⁺ Ni ⁺⁺ Cu ⁺⁺ Zn ⁺⁺ Li ⁺ Na ⁺
Grube Schwaiba	0,30			Mn ⁺⁺ Co ⁺⁺ Ni ⁺⁺ Cu ⁺⁺ Zn ⁺⁺ Li ⁺
Na-Bentonit (natürlich) Wyoming	0,26-0,42	56-90	87	Mn ⁺⁺ Co ⁺⁺ Ni ⁺⁺ Cu ⁺⁺ Zn ⁺⁺
Montmorillonit Cypern	0,4	60	108	Mn ⁺⁺ Co ⁺⁺ Ni ⁺⁺ Cu ⁺⁺ Zn ⁺⁺
Beidellit Unterrupsroth	0,43-0,48	57	111	Mn ⁺⁺ Co ⁺⁺ Ni ⁺⁺ Cu ⁺⁺ Zn ⁺⁺
Saponit Groschlattengrün	0,57	42	135	Mn ⁺⁺ Co ⁺⁺ Ni ⁺⁺ Cu ⁺⁺ Zn ⁺⁺
Vermiculit Young River	0,55-0,66	37-45	100-150	Mn ⁺⁺ Co ⁺⁺ Ni ⁺⁺ Cu ⁺⁺ Zn ⁺⁺

1) (x+y) : Ladung pro (Si,Al)₄O₁₀-Einheit

2) F : Äquivalentfläche in Å²/e

3) CEC : Kationenaustauschvermögen in mval/100 Gramm

Die experimentellen Bedingungen, die Gewichtsänderungen beim Trocknen sowie die Stickstoffgehalte der mit organischen Kationen eingetauschten Präparate sind in der Tab. 2 zusammengestellt.

Als Tonmineral wurde ausschließlich Montmorillonit von Niederbayern aus den Gruben Traich bzw. Schwaiba verwendet. Wie aus der Tab. 2 hervorgeht, wurden Tetramethylammoniumchlorid und Tetramethyläthylendiammoniumchlorid beim Kationenaustausch jeweils in mehreren verschiedenen Konzentrationen angeboten, um den Einfluß unterschiedlicher Belegungsdichte untersuchen zu können.

Die Einlagerung großer organischer Kationen könnte kinetisch gehemmt sein. Um dem vorzubeugen und eine einheitliche Ausgangsbasis zu schaffen, wurden die gemahlten Minerale zunächst in einem vereinfachten Verfahren mit Soda in homionische Na-Präparate überführt.

Dazu wurden je 200 g Montmorillonit (Traich bzw. Schwaiba) mit einer Lösung von 0,1 Mol Natriumcarbonat in 3 l Wasser versetzt. Unter gelegentlichem Umschütteln wurde solange gewartet, bis sich der gesamte Ton gut aufgeteilt hatte und sich nur noch sehr langsam absetzte. Diese Tonsuspension wurde bei allen Austauschreaktionen eingesetzt.

Zum Kationenaustausch wurde die jeweilige Menge einzulagernder Substanz in 5 l destilliertem Wasser gelöst und der pH-Wert der Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure auf 2 eingestellt. Dann wurde die beschriebene Suspension aus 200 g Na-Montmorillonit in einem Schwung zugegeben. Nach kräftigem Durchschütteln wurde der pH-Wert von 3 nachgestellt, nach einer Stunde nochmals überprüft und falls notwendig nachgestellt.

Nach etwa 24 Stunden wurde die überstehende Lösung vorsichtig abdekantiert, und der Rückstand mit Schwefelsäure (pH 1) unter Zusatz von 1 g $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ behandelt. Nach 2 bis 24 Stunden wurde abdekantiert, und der Montmorillonit zwei- bis dreimal mit Wasser ausgewaschen, bis der pH-Wert etwa 4 (± 4) betrug. Die nach Abdekantieren des letzten Waschwassers verbleibende Suspension wurde direkt (ohne Filtration) gefriergetrocknet.

Tab. 2 Experimentelle Bedingungen, Gewichtsänderungen beim Trocknen (% bezogen auf das Gewicht der bei 1000°C geglähten Probe), Sowie Stickstoffgehalte der mit organischen Kationen belegten Montmorillonite

eingesetzte Substanzmengen in Mol bzw. Gramm	Gewichtsänderung in %					N-Gehalt in %
	25°C	110°C	200°C	850°C	1000°C	
200 g Montm. (Traich) / 0,05 Mol (CH ₃) ₄ NCl	18,1	8,3	7,7	0,1	0,0	0,20
200 g Montm. (Traich) / 0,066 Mol (CH ₃) ₄ NCl	12,5	8,5	7,6	0,1	0,0	0,20
200 g Montm. (Traich) / 0,08 Mol (CH ₃) ₄ NCl	13,3	9,6	9,1	1,6	0,0	0,31
200 g Montm. (Traich) / 0,16 Mol (CH ₃) ₄ NCl	18,9	11,2	10,1	0,3	0,0	0,49
200 g Montm. (Traich) / 0,24 Mol (CH ₃) ₄ NCl	27,3	21,1	10,5	0,2	0,0	0,60
200 g Montm. (Traich) / 0,06 Mol (C ₂ H ₅) ₄ NCl	16,9	11,5	09,7	0,1	0,0	0,46
200 g Montm. (Traich) / 0,05 Mol (C ₄ H ₉) ₄ NCl	20,3	14,9	10,3	0,5	0,0	0,40

Tab. 2 Fortsetzung

200 g Montm. (Traich) / 0,05 Mol Benzyltrimethylammoniumchlorid	13,5	11,5	10,1	1,2	0,0	0,40
200 g Montm. (Traich) / 0,05 Mol Benzyltriäthylammoniumchlorid	15,0	12,9	11,4	0,6	0,0	0,40
200 g Montm. (Traich) / 0,06 Mol Hexamethoniumchlorid	14,8	13,3	10,3	0,2	0,0	0,89
200 g Montm. (Traich) / 0,06 Mol Chlorcholinchlorid	21,7	10,7	7,7	0,0	0,0	0,32
200 g Montm. (Traich) / 0,066 Mol Tetramethylphosphoniumchlorid	16,0	7,2	6,0	0,1	0,0	-
200 g Montm. (Schwaiba) / 0,066 Mol $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 2 J ⁻	16,2	9,3	8,3	0,1	0,0	0,24
200 g Montm. (Schwaiba) / 0,066 Mol $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-(\text{CH}_2)_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 2 J ⁻	18,3	11,9	9,3	0,0	0,0	0,65
200 g Montm. (Schwaiba) / 0,025 Mol Tetramethyläthylendiamin	13,7	9,2	7,8	0,1	0,0	0,46
200 g Montm. (Schwaiba) / 0,05 Mol Tetramethyläthylendiamin	21,9	11,3	9,1	0,1	0,0	0,71
200 g Montm. (Schwaiba) / 0,1 Mol Tetramethyläthylendiamin	15,0	12,7	10,3	0,1	0,0	0,87

1.2. Die verwendeten Chemikalien und ihre Kenndaten

Alle verwendeten Chemikalien sind in der Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3 Verwendete Chemikalien und ihre Kenndaten

Substanz	Hersteller	Reinheitsgrad
$\text{MnSO}_4, \text{CoSO}_4, \text{NiSO}_4, \text{CuSO}_4, \text{ZnSO}_4$	Merck	"zur Analyse"
LiCl, NaCl	Merck	"zur Analyse"
Tetramethylammoniumchlorid	Roth	purum
Tetraäthylammoniumchlorid	-	-
Tetrabutylammoniumchlorid	-	-
Chlorcholinchlorid	BASF	keine Angabe
Hexamethoniumchlorid	Fluka	purum
Benzyltrimethylammoniumchlorid	Fluka	purum
Benzyltriäthylammoniumchlorid	Fluka	purum
Tetramethylphosphoniumchlorid	-	-
N,N,N',N'-Tetramethyläthylen-diamin	Fluka	purum
N,N,N,N',N',N'-Hexamethyl-methyldiammoniumjodid	s. Seite 22	s. Seite 22
N,N,N,N',N',N'-Hexamethyl-äthylendiammoniumjodid	s. Seite 23	s. Seite 23
Äthanol	-	99 %
n-Butanol	Fluka	purissimum
n-Hexanol	Fluka	purissimum
n-Octanol	Fluka	purissimum
n-Decanol	Fluka	purissimum
n-Dodecanol	Fluka	purissimum

Tab. 3 Verwendete Chemikalien und ihre Kenndaten

Substanz	Hersteller	Reinheitsgrad
n-Tetradecanol	Fluka	purissimum
n-Hexadecanol	Fluka	purissimum
n-Octadecanol	Fluka	purissimum
Oleylalkohol	Henkel	95 % (HD-Ocenol)
Myristinsäure	Fluka	purissimum
Palmitinsäure	Fluka	purissimum
Stearinsäure	Roth	purissimum
Tallölfettsäure	Schering AG	keine Angabe

Hexamethylmethylen- und Hexamethyläthylendiammoniumjodid konnten nicht gekauft werden und mußten deshalb durch Quarternierung der entsprechenden Amine mit Methyljodid hergestellt werden.

N,N,N,N',N',N'-Hexamethylmethylen-diammoniumjodid

Diese Verbindung wurde nach einem Verfahren von R. Ehrlich (6) dargestellt.

Danach werden zu einer mit Eis gekühlten Suspension von 5,68 g CH_3J in 26 ml H_2O innerhalb von ca. 30 Min. 2,44 g Tetramethylmethylen-diamin in 24 ml H_2O getropft. Nach ca. zweistündigem Rühren (ein Teil des Salzes fällt bereits aus) wird das Wasser am Rotationsverdampfer bei ca. 30°C größtenteils abgezogen. Anschließend wird das Salz im HV getrocknet.

Ausbeute: 90,7 % der Theorie

Analyse:	% C	% H	% N
berechnet	20,90	5,18	7,25
gefunden	20,08	5,32	7,13

N,N,N,N',N',N'-Hexamethyläthylendiammoniumjodid

Dieses Salz wurde nach einer Vorschrift von Hanhart und Ingold (7) dargestellt.

Danach werden zu 15 ml Tetramethyläthylendiamin in 100 ml Äther im Laufe einer halben Stunde unter ständigem Rühren 12,7 ml CH_3J getropft. Während dieser Zeit werden portionsweise noch etwa 200 ml Äther zugegeben. Nach einigen Stunden wird das weiße Reaktionsprodukt abgenutscht und mehrmals mit Äther gewaschen. Zur Reinigung wird das Salz aus einem Äthanol/Wasser-Gemisch umkristallisiert.

Ausbeute: 97 % der Theorie

Analyse:	% C	% H	% N
berechnet	24,00	5,50	7,00
gefunden	23,98	5,36	7,13

2. Darstellung der Alkanolkomplexe

Zur Darstellung der Alkanolkomplexe wurde das "Propping-Open"-Prinzip nach Brindley und Ray (8) angewandt.

10 g des fein pulverisierten, gefriergetrockneten (oder bei 65°C im Vakuum getrockneten) Montmorillonits werden in 25 ml Äthanol (99 %) suspendiert. Die Suspension wird mehrmals gut geschüttelt und nach einer Einwirkungsdauer von mindestens vier Stunden zentrifugiert. Das Äthanol wird erneuert (25 ml), die Probe wieder suspendiert und nach weiteren (mindestens) vier Stunden durch Zentrifugieren und Dekantieren vom Äthanol abgetrennt. Es liegt nun der Äthanolkomplex vor. Dieser gibt aus dem Schichtzwischenraum sehr leicht Äthanol ab. Die Probe darf daher nie vollständig austrocknen. Am besten läßt man beim Abdekantieren einen geringen Rest Äthanol zurück. Für die Untersuchung des Äthanolkomplexes wird der nötige Anteil abgetrennt und unter Äthanol aufbewahrt. Im restlichen Teil der Probe wird das eingelagerte Äthanol durch n-Butanol verdrängt. Dazu wird die Probe in 25 ml n-Butanol suspendiert, mindestens vier Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt, zentrifugiert und dekantiert und dann erneut in 25 ml n-Butanol suspendiert. Nach frühestens vier Stunden wird zentrifugiert und dekantiert. Jetzt liegt der weitgehend reine n-Butanolkomplex vor. Zur Untersuchung des n-Butanolkomplexes wird wieder eine Probe entnommen und unter n-Butanol aufbewahrt. Der restliche n-Butanolkomplex wird auf gleiche Weise mit n-Hexanol, anschließend der n-Hexanolkomplex mit n-Octanol behandelt. Auch hier werden jeweils Proben für Untersuchungen der entsprechenden Alkanolkomplexe abgetrennt und unter dem jeweiligen Alkanol aufbewahrt.

Bei der Einlagerung in Schritten von jeweils zwei zusätzlichen CH_2 -Gruppen im Alkanol gelingt die Verdrängung des kür-

zerkettigen Alkanols durch die gewählten Konzentrationsverhältnisse in allen Fällen befriedigend.¹⁾ Geht man in steileren Schritten vor (in aufeinanderfolgenden Stufen Erhöhung der Alkylkettenlänge um drei oder mehr CH_2 -Gruppen), gelingt die Darstellung nicht sicher, vor allem bei höher geladenen Montmorilloniten. Nähert sich der Wert der Schichtladung demjenigen von Vermiculit, muß bei der Alkanolverdrängung in Schritten von nur einer CH_2 -Gruppe (Methanol, Äthanol, n-Propanol usw.) vorgegangen werden. Die Einwirkungsdauer darf nicht auf weniger als vier Stunden verkürzt werden, weil sonst Gefahr besteht, daß die Alkanolverdrängungsreaktion nicht mehr quantitativ erfolgt. Längere Einwirkungszeiten sind nicht schädlich, bei höher geladenen Montmorilloniten sogar unbedingt erforderlich. Bei Vermiculiten muß sie auf jeweils mindestens 12 Stunden erhöht werden.

Für die Herstellung von $\text{n-C}_{x-2x+1}\text{OH}$ -Komplexen mit $18 > x > 8$ kann jeweils vom n-Oktanolkomplex ausgegangen werden, und es ist nicht mehr nötig, Zwischenstufen herzustellen.²⁾ So erhält man z.B. den n-Dodecanolkomplex (oder n-Hexadecanolkomplex), wenn man den filtrierte und zwischen Filterpapier abgepreßten n-Octanolkomplex in einem verschließbaren Gläschen

1) Bei hinreichenden Dampfdruckunterschieden des zu verdrängenden und des verdrängenden Alkanols kann man den zu verdrängenden Alkanol auch über eine Kolonne destillativ abziehen und damit Zeit sparen. Die Diffusion der Alkanole im Festkörper wird durch die erreichbare Temperaturerhöhung aber nicht sehr stark beeinflusst.

2) Es ist sogar ungünstig, für Komplexe mit höheren n-Alkanolen Zwischenstufen über den n-Oktanolkomplex hinaus herzustellen, weil dann der zu verdrängende Alkanol immer weniger flüchtig und daher schwieriger abzutrennen ist.

mit einem Überschuß von n-Dodecanol (n-Hexadecanol) (ca. 0,01 Mol auf ein g Octanolkomplex) versetzt, nach dem Verschießen ca. 20°C über dem Schmelzpunkt des n-Dodecanols (n-Hexadecanols) erhitzt und mit einem Glasstab gut vermischt. Die Probe wird dann zwei bis drei Tage bei 70°C (ca. 10-50°C über dem Smp.) gehalten und anschließend von überschüssigem Alkanol befreit. Dazu wird das Präparat in eine über einen Thermostaten heizbare Glasfilternutsche (Ø 2 cm) gebracht und bei ca. 80°C möglichst trocken gesaugt. Um ein Eindringen des Präparates in die Poren des Glasfilters zu verhindern, wird dieses zuvor mit einer Filterpapierscheibe abgedeckt. Die so hergestellten Alkanolkomplexe enthalten noch freien Alkanol. Es ist zweckmäßig zu tempern, weil nur dann sicher reproduzierbare Schichtabstände erhalten werden. Die Gläschen bleiben bei der Temperung offen, damit eventuell noch vorhandener niederer Alkanol aus den vorhergehenden Stufen entweichen kann. Anschließend wird der Alkanolkomplex sehr langsam (weniger als acht Grad Celsius pro Stunde) auf Raumtemperatur abgekühlt und verschlossen aufbewahrt.

Zum Verständnis der Verdrängungsreaktion bei der Herstellung der Alkanolkomplexe muß man berücksichtigen, daß der Schichtabstand des Montmorillonits zum Teil sehr stark erhöht werden muß. Dabei sind die anziehenden Gitterkräfte zu überwinden. Als energieliefernde Vorgänge stehen dafür im wesentlichen die Solvatation der Zwischenschichtkationen und der anionischen Silicatschicht zur Verfügung. Da die Alkanolmoleküle in den Montmorillonitkomplexen mit maximalem Alkanolgehalt mit ihrer Längsachse mehr oder weniger senkrecht zu der Silicatschicht stehen, steigt die Aktivierungsenergie bei der Einlagerung von Alkanolen mit steigender Kettenlänge stark an. Die direkte Darstellung von Komplexen mit langen Alkylketten ist daher kinetisch gehemmt. Beim "Propping-Open"-Verfahren wird der Schichtabstand nur schrittweise erhöht. Die für die einzelnen Teilschritte erforderlichen

Aktivierungsenergien sind geringer und können deshalb leichter aufgebracht werden. Im n-Octanolkomplex ist der Schichtabstand bereits sehr groß (ca. 29 Å) und damit die Anziehung zwischen den benachbarten Schichten sehr schwach. Eine weitere Abstandsvergrößerung erfordert nur eine geringe Aktivierungsenergie, so daß von hier aus beliebige längerkettige Alkanole in einem einzigen Schritt eingelagert werden können.

3. Darstellung der Fettsäurekomplexe

In unserem Arbeitskreis wurden bereits Fettsäurekomplexe von Montmorilloniten untersucht (9,10). Dabei wurden mit anorganischen Zwischenschichtkationen Komplexe mit relativ niedrigem Schichtabstand erhalten. Von Brindley und Moll (11) wurde später ein Verfahren beschrieben, nach welchem sich auch Komplexe mit höheren Schichtabständen darstellen lassen.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Fettsäurekomplexe wurden in Anlehnung an das zuletzt genannte Verfahren dargestellt. Die Ergebnisse konnten aber nur teilweise bzw. mit stark abweichenden Meßwerten reproduziert werden.

Behandelt man den luftgetrockneten Montmorillonit direkt mit langkettigen n-Carbonsäuren, erhält man stets Komplexe mit relativ geringem Schichtabstand (weniger als $17 \text{ \AA}$). Benützt man dagegen einen durch das "Propping-Open"-Verfahren hergestellten n-Octanolkomplex als Ausgangsstufe, kann man Komplexe mit Schichtabständen über $20 \text{ \AA}$ erhalten.

Zur Darstellung von Komplexen mit niedrigem Schichtabstand wurde eine für spätere Untersuchungen ausreichende Montmorillonitprobe mit einigen Tropfen der entsprechenden n-Carbonsäure verrieben. Handelte es sich um bei Raumtemperatur feste Säuren, so wurden diese zusammen mit dem Montmorillonit über ihren Schmelzpunkt erhitzt und das Gemisch mit einem Glasstab gut homogenisiert. Nach einer mindestens 24-stündigen Aufbewahrung bei ca. 70°C wurden die Proben dann langsam abgekühlt.

Die Darstellung von Komplexen mit hohem Schichtabstand erfolgte analog dem Verfahren zur Darstellung von Alkanolkomplexen mit langkettigen n-Alkanolen. Es wurden dazu ein Gewichtsanteil n-Octanolkomplex des entsprechenden Silicates mit zwei Gewichtsteilen der gewünschten langkettigen n-Carbonsäure

einige Tage bei ca. 70°C aufbewahrt und dabei von Zeit zu Zeit gut geschüttelt. Nach Absaugen des verdrängten n-Octanols und der überschüssigen Fettsäure wurde das Präparat noch einmal in der gleichen Weise mit der gleichen Menge Säure behandelt. Das möglichst trocken gesaugte Präparat wurde dann im offenen Gläschen etwa 3 Tage bei 70°C getempert und nach sehr langsamen Abkühlen verschlossen aufbewahrt.

4. Durchführung von Versuchen zum katalytischen Verhalten von Montmorilloniten

Der Oleylalkohol wurde mit dem als Katalysator eingesetzten Montmorillonit in einem 250 ml Dreihalskolben umgesetzt. In der Mitte des Kolbens saß ein KPG-Rührer, dessen Umdrehungszahl bei allen Versuchen konstant gehalten wurde. Seitlich war ein Rückflußkühler aufgesetzt, der nach außen hin mit einem Quecksilberventil verschlossen war. Auf der anderen Seite war ein unten zugeschmolzenes Glasrohr eingesetzt, das mit seinem Ende in die Reaktionsmischung tauchte. In diesem Rohr befand sich ein Thermoelement, das mit einem Thyrotaktregler verbunden war. Mit diesem wurde die Heizung des Kolbens, eine Heizhaube, gesteuert. Um die Apparatur mit Stickstoff spülen zu können, war seitlich am Kolben noch ein Hahn angebracht. Vor Beginn der Umsetzung wurde die Apparatur gründlich mit Stickstoff gespült, um Oxidationsreaktionen mit Luftsauerstoff zu vermeiden.

Es wurden jeweils 25 g Oleylalkohol und 2,5 g fein verriebener, lufttrockener Montmorillonit ohne Zusatz von Lösungsmitteln eingesetzt. Reaktionsdauer und Reaktionstemperatur wurden variiert und sind der Tab. 20 zu entnehmen.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Kolben auf etwa 80°C abgekühlt und die noch warme Reaktionsmischung bei aufgesetztem Rückflußkühler 3 mal mit je 100 ml n-Hexan extrahiert. Die Hauptmenge des Produktes ging auf diese Weise in die Hexanauszüge. Sie wurden am Rotationsverdampfer eingeengt und das Lösungsmittel schließlich vollständig verdampft. Die Extraktion des ungelösten Katalysators mit Benzol und anschließend mit Tetrahydrofuran (je 3 x 50 ml) nach der Behandlung mit Hexan lieferte nur noch geringe Mengen löslicher Komponenten. Der nach der Hexan-, Benzol- und THF-Extraktion

verbliebene Rückstand setzte sich aus nicht extrahierbaren, überwiegend hochpolymeren organischen Bestandteilen und dem Montmorillonit zusammen. Durchschnittlich blieben 10 bis 20 % organische Produkte im Katalysator zurück.

Versuche, die Lösungsmittlextraktion zu umgehen und den Montmorillonit direkt in einer über einem Thermostaten heizbaren Glasfilternutsche bei 80°C von den organischen Produkten zu trennen, hatten nur Erfolg, wenn das mittlere Molekulargewicht der Umsetzungsprodukte relativ klein (max. 400) war. Bei höhermolekularen Verbindungen erfolgte die Trennung nur noch sehr langsam und unvollständig. Sämtliche Produkte wurden in verschlossenen Gläschen aufbewahrt.

Zum Vergleich wurden Versuche in einem Edelstahlautoklaven (Inhalt ca. 500 ml) durchgeführt. Die Heizung des Autoklaven erfolgte in einem elektrisch beheizbaren Röhrenofen.

5. Charakterisierung von Verbindungen

5.1. Röntgenographische Methoden

Zur routinemäßigen Untersuchung von Schichtsilicaten und ihrer Komplexverbindungen wurden Röntgenpulveraufnahmen angefertigt. Dazu wurden die Proben in Markröhrchen eingeschmolzen. Der Durchmesser der Kapillaren richtete sich nach der Art der Probe. Bei fein pulverisierbaren Proben wurden Röhrchen mit einem Durchmesser von 0,3 mm verwendet, bei größeren Proben oder Suspensionen solche mit 0,5 mm Durchmesser. Die Aufnahmen wurden mit Cu-K_α-Strahlung in Debye-Scherrer-Präzisionskammern mit einem Radius von 57,3 mm aufgenommen. Die Dimensionen der Kammern sind so gewählt, daß auf dem Film 1 mm 2° entspricht. In diesen Kammern waren die konischen Austrittsblenden durch schmale Bleischirmchen ersetzt worden, um die niedrigen Ordnungen der (001)-Interferenzen erkennen zu können. Die Belichtungszeit schwankte zwischen 4 und 14 Stunden (Belichtung über Nacht bei verminderter Röntgenleistung).

Als Kriterium für Veränderungen der Schichtsilicate wurde vor allem der Schichtabstand d_L der Proben herangezogen. Unter dem Schichtabstand versteht man bei glimmerartigen Schichtsilicaten den Betrag, der sich aus der Dicke einer Silicatschicht und dem Zwischenraum zwischen zwei Silicatschichten ergibt. Seine Berechnung erfolgt durch Auswertung der (001)-Interferenzen und Einsetzen der Werte in die Bragg'sche Gleichung:

$$d_L = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta}$$

Zur Messung der Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes wurde eine spezielle Anordnung am Difraktometer (Phillips) verwendet. Die Skizze (Abb.2) zeigt einen Querschnitt des heizbaren Präparateträgers. Dieses Modell wurde aus mehrjähriger Erfahrung heraus entwickelt. Es bietet vor allem den Vorteil, daß der eigentliche Präparateträger beweglich und damit austauschbar ist. Der Präparateträger bestand im Prinzip aus einem kompakten Messingblock (a), in welchen eine Vertiefung eingefräst war. In diese Vertiefung war ein zweiter Messingblock (b), seitlich durch Kunststoff elektrisch isoliert (c), eingepaßt und durch Schrauben fixiert. Zwischen die beiden Blöcke war eine Siliciumscheibe eingepreßt (d). Die Siliciumscheibe war an der Ober- und Unterseite, mit denen sie Messingplatten berührt, mit Nickel und Gold kontaktiert. Der Präparateträger (e), in dessen eingefräste Vertiefung die zu untersuchende Substanz gestrichen wurde, wurde von vorne in den Objektträger eingeschoben. Das Thermoelement (f)(NiCr-Ni) saß fest auf dem Messingblock. In die Unterseite des Präparateträgers war eine Vertiefung eingefräst, in der das Thermoelement nach Einschieben des Trägers in gutem Wärmekontakt blieb. An beide voneinander isolierte und nur durch die Siliciumscheibe miteinander verbundene Messingplatten waren Kontakte (g) angebracht, an welche die Heizspannung angelegt wurde. Im unteren Messingblock befand sich eine Bohrung, in die ein Thermistor (h) eingeklebt war, der für die Temperaturregelung des Präparateträgers benötigt wurde.

Die Temperaturregelung erfolgte über einen Universal-Regler der Fa. Knauer, Berlin. Dieser Regler enthält einen Operationsverstärker, dessen Ausgang eine Glühbirne speist. Ein im Steuerkreis des Triacs liegender Fotowiderstand wird von der Lichtquelle gesteuert. Dem Operationsverstärker ist am Eingang eine Wheatstone'sche Brücke mit einem 10-Gang-Wendel-potentiometer (Nullsteller) vorgeschaltet. Mit diesem

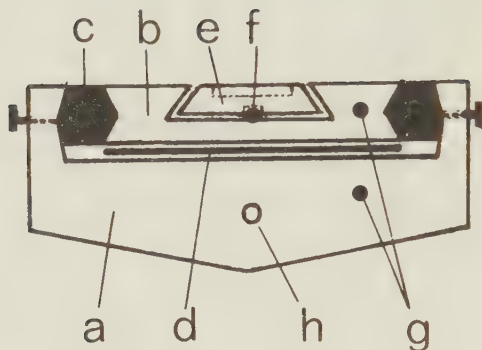


Abb. 2 Skizze des heizbaren Präparateträgers

- a unterer Messingblock
- b oberer Messingblock
- c Kunststoffisolierung
- d Siliciumscheibe kontaktiert mit Ni, Au
- e Präparateträger (einschiebbar)
- f Thermoelement (NiCr-Ni)
- g Kontakte für Heizspannung
- h Thermistor (30.000 Ω)

kann der Schalterpunkt des Verstärkers um ± 1 V verschoben werden. Die eingebaute Wheatstone'sche Brücke wurde von außen durch einen Widerstandstemperaturfühler (Thermistor) R_1 und einen Festwiderstand R_2 beschaltet. R_1 und R_2 sollen etwa den gleichen Wert besitzen. Mit dem Nullsteller wurde der Schalterpunkt eingestellt bzw. die Regeltemperatur festgelegt.

Die Heizspannung wurde, wie aus der Abb. 3 hervorgeht, durch Widerstände um den Faktor sieben verkleinert. Die maximale Ausgangsspannung betrug bei durchgeschaltetem Triac 215 Volt. Die Stromstärke konnte über ein zwischengeschaltetes Ampere-meter kontrolliert werden.

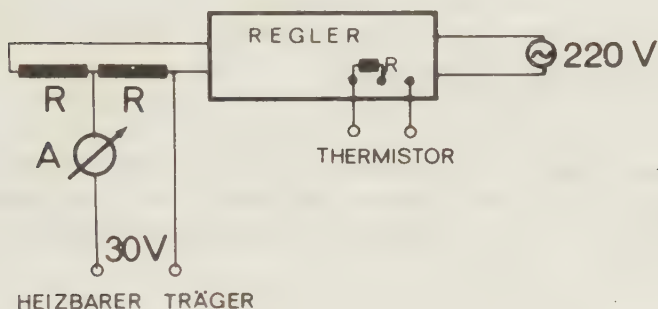


Abb. 3 Schaltskizze der verwendeten Meßanordnung

Zur Temperaturmessung wurde ein NiCr-Ni-Thermoelement verwendet, dessen zweite Lötstelle in einem Eisbad bei konstanter Temperatur gehalten wurde. Das Thermoelement war mit einem Lichtmarkengalvanometer verbunden; seine Anzeige in Skalenteilen konnte direkt mittels einer Eichkurve in Grad Celsius umgerechnet werden. Mit der beschriebenen Anordnung konnte die Temperatur am Träger auf $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten werden. Der heizbare Objektträger erlaubte Messungen von Raumtemperatur bis 130°C .

Der größte Teil der im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Messungen wurde mit dem beschriebenen Objektträger durchgeführt. Ein kleiner Teil der Messungen wurde mit Vorgängern dieses Modells gemacht. Diese Objektträger unterschieden sich von der jetzigen Ausführung vor allem durch die Art der Heizung (Spule aus Widerstandsdraht). Außerdem war der Präparateträger fest mit dem Heizkörper verbunden.

5.2. Spektroskopische Methoden

Von den bei den Versuchen zur Katalyse gewonnenen organischen Produkten wurden NMR-Spektren am Varian A 60 A und IR-Spektren am Perkin-Elmer 325 (Infrarot-Gitterspektrophotometer) angefertigt.

Um die IR-Spektren quantitativ auswerten zu können, wurde immer mit der gleichen Küvette (Schichtdicke 0,28 mm) gearbeitet.

Sehr zähflüssige Substanzen wurden zur NMR-Untersuchung mit Tetrachlorkohlenstoff (Merck, zur Spektroskopie) verdünnt.

5.3. Bestimmung von Jodzahl und Hydroxylzahl

5.3.1. Die Bestimmung der Jodzahl erfolgte nach dem Verfahren von Hanus (12). Dieses Verfahren macht sich die Halogenaddition an die C=C-Gruppe zunutze. Ein Überschuß gelösten Halogens wirkt auf die in einem inerten Lösungsmittel gelöste Substanz. Der Halogenverbrauch wird durch jodometrische Differenztitration erfaßt.

5.3.2. Die Bestimmung der Hydroxyl-Gruppe erfolgte nach Robinson, Cundiff und Markunas (13) durch Acylierung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin. Im Prinzip wird das 3,5-Dinitrobenzoat einer Hydroxyl-tragenden Verbindung titrimetrisch mit der quartären Ammoniumbase direkt erfaßt. Das Benzoat verhält sich wie eine schwache Säure. Überschüssiges Reagens wird mit Wasser zu Salzsäure und 3,5-Dinitrobenzoesäure zersetzt; Dieses Säuregemisch wird mit Tetrabutylammoniumhydroxyd als starke Säure erfaßt. Bei visuell indizierter Titration kann der Gehalt der Hydroxylkomponente zwar nur als Differenz bestimmt werden, man nutzt aber einen gut erkennbaren Indikatoreffekt des Benzoates aus: Beim Umschlagspunkt freie Dinitrobenzoesäure plus Salzsäure in Pyridin zu Alkylammoniumsalz geht der Farbton von Gelb über Orange in ein klares Rot über.

5.4. Bestimmung der Viskosität und des Molekulargewichts

5.4.1. Alle Viskositätsmessungen wurden mit einem KPG-Viskosimeter nach Ostwald der Fa. Schott, Mainz durchgeführt.

Kenngrößen des Viskosimeters:

Kapillarendurchmesser:	0,6 $\pm$ 0,01 mm
Kapillarenlänge	: 100 mm
Durchflußvolumen	: 0,5 ml
Druckhöhe	: 115 mm
Füllmenge	: 3 ml

Das Viskosimeter hing in einem Wasserbad, dessen Temperatur mit einem Thermostaten konstant gehalten wurde. Zur Messung wurden mit einer Pipette 3 ml Meßflüssigkeit in das weitere Rohr des Viskosimeters eingefüllt. Danach wurde das Viskosimeter in das Temperierbad gehängt. Der Temperatúrausgleich dauerte ca. 15 Minuten. Die Flüssigkeit wurde über die obere Meßmarke gesaugt und dann die Durchlaufzeit zwischen den beiden Meßmarken gestoppt.

$$v = K (t - \theta) [cP]$$

K = Apparatkonstante

$$\theta = \text{Korrekturfaktor} \quad \theta = \frac{0,12}{K \cdot t}$$

Bei sehr langen Durchlaufzeiten ist der Korrekturfaktor praktisch vernachlässigbar.

5.4.2. Die Molekulargewichte wurden mit dem Dampfdruck-Osmometer der Fa. Hewlett Packard (Modell 301 A) bestimmt. Alle Messungen wurden in Chloroform als Lösungsmittel durchgeführt.

Dieses Gerät arbeitet nach dem Prinzip der Dampfdruckerniedrigung. Eine Lösung hat immer einen niedrigeren Dampfdruck als das dazugehörige reine Lösungsmittel.

Eine Thermistorsonde befindet sich in einer mit Lösungsmitteldampf gesättigten Kammer. Die Sonde hat zwei Thermistoren. An einem Thermistor hängt ein Tropfen Lösungsmittel, an dem anderen ein Tropfen Lösung. Da eine Dampfdruckdifferenz zwischen den beiden Tropfen besteht, gibt es an dem Tropfen der Lösung eine Kondensation. Diese Kondensation verursacht zwischen den beiden Tropfen eine Temperaturdifferenz, die proportional der Lösungskonzentration bzw. der Erniedrigung des Dampfdruckes ist. Da die Temperaturänderung nur von der Anzahl der gelösten Moleküle abhängig ist, kann das Gerät mit einer bekannten Substanz geeicht werden. Konzentrationen unbekannter Stoffe, gelöst im gleichen Lösungsmittel wie die Eichsubstanz, können dann direkt aus einer Eichkurve abgelesen werden.

C. Ergebnisse an Alkanolkomplexen:

1. Allgemeines

Montmorillonitkomplexe mit Alkanolen wurden zum 1. Mal von W.F. Bradley (14) im Jahre 1945 beschrieben. In späteren Arbeiten haben sich dann MacEwan (15), Dowdy und Mortland (16), Bissata, Johns und Cheng (17) sowie Weiß und Mitarbeiter (18) damit befaßt. In diesen Arbeiten wurde vor allem die Orientierung der Alkanolmoleküle zu den Silicatschichten und der Einfluß von Alkali- und Erdalkalikationen auf die Stabilität (19,20,21) untersucht. Heidemann und Brindley (22), Slabough und Hanson (23), sowie Aragon de la Cruz (24) haben Selektivitäten bei der Alkoholbindung näher studiert. Von Brindley und Ray (8) sowie Pfirrmann, Lagaly und Weiß (25,26) wurde schließlich gefunden, daß sämtliche Alkanolkomplexe der Montmorillonite in einer Hochtemperaturform (α -Phase) und einer Niedertemperaturform (β -Phase) existieren. Spätere Untersuchungen in unserem Arbeitskreis haben dann gezeigt, daß jeweils eine ganze Serie von β - und α -Phasen existiert und daß die Zahl der jeweiligen Phasen mit der Kettenlänge des Alkanols steigt (27,28). In der vorliegenden Arbeit wurde vor allem der Einfluß von Übergangsmetallkationen auf Phasenumwandlungen studiert (29,30).

Eine Schwierigkeit bereitet die Nomenklatur der Alkanolkomplexe. In der vorliegenden Arbeit werden im Anschluß an Arbeiten über Alkylammoniumderivate unter α -Phasen Hochtemperaturmodifikationen verstanden. MacEwan dagegen hat nur solche Komplexe als α -Phasen bezeichnet, in denen die organischen Moleküle flach und mit ihrer Längsachse parallel zu den Silicatschichten liegen. In diesem Falle kann man noch einmal zwei Strukturen unterscheiden (α_I -Form, α_{II} -Form), je nachdem, ob die Ebene der C-Atome in all-trans-Konformation parallel oder senkrecht zur Silicatschicht liegt. Eine verbesserte Nomenklatur ist daher wünschenswert.

Die bisher beschriebenen unterschiedlichen Formen unterscheiden sich durch die Anzahl der Moleküle pro Silicateinheit, also durch ihre Stöchiometrie. Man könnte daher im klassischen Sinn vorgehen und die verschiedenen Komplexe durch ihre stöchiometrischen Verhältnisse charakterisieren. Ein solches Vorgehen ist aber unzweckmäßig, weil alle bisher beobachteten Alkanolkomplexe nichtstöchiometrische Phasen sind. Die Phasenbreite ist zum Teil so groß, daß sich Endglieder gegenseitig überlappen. Ein anderes Nomenklaturprinzip könnte vom Bau der Komplexe ausgehen. Hier ist die Erstellung eines brauchbaren allgemeinen Prinzips aber davon abhängig, daß man alle möglichen Strukturen einigermaßen erschöpfend kennt. Von diesem Kenntnisstand war man aber zu Beginn dieser Arbeit weit entfernt. So wurden z.B. im System n-Octadecanol/Mn-Montmorillonit zehn röntgenographisch unterscheidbare Komplexe erstmals aufgefunden. Eine ähnliche Mannigfaltigkeit wurde mit sieben verschiedenen Alkanolkomplexen im System n-Hexadecanol/Cu-Montmorillonit gefunden. Die verschiedenen Komplexe sind nicht einfach eingefrorene Übergangszustände innerhalb von nichtstöchiometrischen Reihen, denn sie lassen sich ineinander überführen.

Bei einer solchen Mannigfaltigkeit bleibt die Frage offen, welche Kriterien man anwenden soll, um zu beurteilen, ob noch weitere Phasen zu erwarten sind. Eine eindeutige Antwort gäbe hier ein vollständiges Phasendiagramm. Wegen kinetischer Hemmungen ist dieses aber nicht so ohne weiteres zugänglich. Die vorliegende Arbeit versucht einen Beitrag hierzu zu liefern mit einem vereinfachten Phasendiagramm für das System n-Octadecanol/Zn-Montnorillonit.

2. Beschreibung der Phänomene

Besonders umfangreich wurden in der vorliegenden Arbeit temperaturabhängige Umwandlungen in den Alkanolkomplexen studiert. Die einzelnen Phasen wurden dabei im wesentlichen durch den Schichtabstand charakterisiert.

Typische Beispiele für diese Abhängigkeit des Schichtabstandes von der Temperatur sind im Anhang dieser Arbeit wiedergegeben. Es fällt auf, daß sämtliche Alkanolkomplexe in einer Hochtemperaturform (α -Phase) und einer Tieftemperaturform (β -Phase) existieren. Ferner kann man erkennen, daß jeweils nicht nur eine α - bzw. β -Phase existiert, sondern jeweils eine Serie von α - und β -Phasen und daß die Zahl der jeweiligen Phasen mit der Kettenlänge des Alkanols steigt. Zusätzlich tritt bei einigen Komplexen eine neue, noch nicht beschriebene Phase (γ -Phase) auf.

Bei der Auswertung der Messungen wurden die Röntgeninterferenzen sorgfältig auf ihre Integralität und Halbwertsbreite hin untersucht. Um die Reversibilität der Messungen zu kontrollieren, wurden mit jedem Präparat mehrere Meßreihen mit steigender und sinkender Temperatur durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß Phasenumwandlungen mit steigender Temperatur exakt reproduzierbar sind, mit sinkender Temperatur jedoch Hystereseerscheinungen auftreten können. Unreine Präparate, die noch durch Alkanole mit kleinerem Molekulargewicht verunreinigt waren, waren auch beim Aufheizen in der β/α -Umwandlung nicht reproduzierbar und mußten verworfen werden. Ein typisches Beispiel dafür ist in der Abb. 4 dargestellt. Es handelt sich um den n-Hexadecanolkomplex des Ni-Montmorillonits von Niederbayern (Grube Schwaiba), der noch mit geringen Mengen an Octanol verunreinigt ist. Die Zahlen und Pfeile geben die Reihenfolge und Richtung der einzelnen Meßserien an. Charakteristisch ist, daß in einem derart verunreinigten Sys-

tem die β/α -Umwandlung beim ersten Aufheizen bei niedrigerer Temperatur erfolgt als beim darauffolgenden Abkühlen, weil bei der höheren Temperatur der niedrigere Alkanol entweicht.

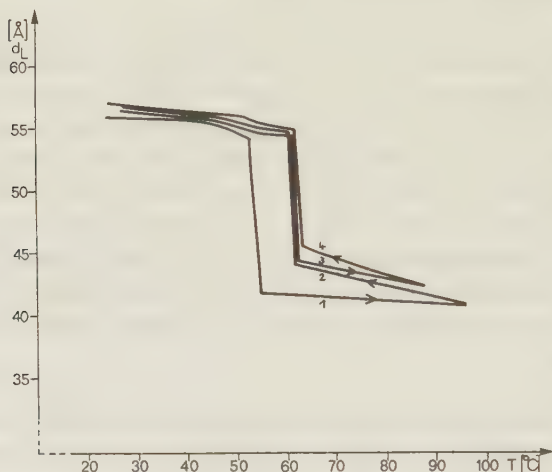


Abb. 4 Schichtabstand eines mit wenig n-Octanol verunreinigten n-Hexadecanolkomplexes von Ni-Montmorillonit in Abhängigkeit von der Temperatur (Montmorillonit von Schwaiba).

In der Regel wurden integrale (001)-Serien erhalten. Nur der (001)-Reflex zeigt häufig stärkere Abweichungen von den übrigen Werten. Hierbei war nicht immer einfach zu entscheiden, ob experimentelle Ungenauigkeiten oder nichtintegrale Serien vorlagen. Auf die erste Ordnung wirken sich leichte Krümmungen der Oberfläche im Präparat stark aus. In den Umwandlungsbereichen wurden als Folge der Phasenänderungen häufig nichtintegrale (001)-Serien gefunden. Diese beruhen darauf, daß innerhalb ein- und desselben Kristalls die Schichtabstände der beiden Phasen statistisch aufeinanderfolgen.

Gelegentlich wurden im Umwandlungsbereich auch zwei Phasen nebeneinander gefunden. Wenn die Schichtabstände dieser beiden Phasen sich nicht deutlich unterschieden, wurde nur eine starke Linienverbreiterung beobachtet. Die Linienverbreiterung trat aber allgemein auch bei den nichtintegralen Präparaten auf. Häufig waren nichtintegrale (001)-Serien bei den Alkanolkomplexen von Saponit und Beidellit zu beobachten. Bei diesen lagen zum Teil auch mehrere Phasen nebeneinander vor, so daß die Auswertung der Meßergebnisse stark erschwert wurde.

Eine typische Kurve für den Zusammenhang zwischen Schichtabstand und Temperatur ist in der Abb. 5 für den n-Tetradecanolkomplex von Mn-Montmorillonit (Schwaiba) dargestellt. Man

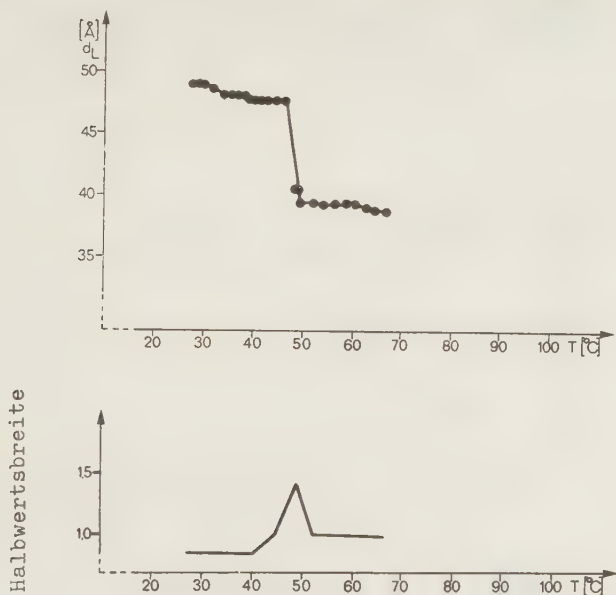


Abb. 5 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Mn-Montmorillonit (Schwaiba) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur sowie die Halbwertsbreite im selben Temperaturbereich.

erkennt deutlich drei β -Phasen mit Schichtabständen von 59,0 Å (30°C), 58,1 Å (33,5 - 38,5°C) und 57,7 Å (39 - 46°C) und zwei α -Phasen mit Schichtabständen von 39,2 Å (49 - 59°C) und 38,7 bis 38,5 Å (64,5 - 67,5°C). Die Halbwertsbreite ändert sich im Bereich der β -Phasen nur wenig. Sie steigt bei der Annäherung an die Umwandlungstemperatur β/α stark an, durchläuft ein hohes Maximum und sinkt im Bereich der α -Phasen wieder deutlich ab.

In einigen Fällen treten im Bereich der β -Phasen keine scharfen Umwandlungen auf. Der Schichtabstand ändert sich kontinuierlich mit der Temperatur. Ein Beispiel dafür ist in der Abb. 6 mit dem n-Tetradecanolkomplex von Ni-Montmorillonit (Schwaiba) demonstriert. Der kontinuierliche Abfall im Schichtabstand ist teilweise mit nichtintegralen (001)-Serien verbunden.

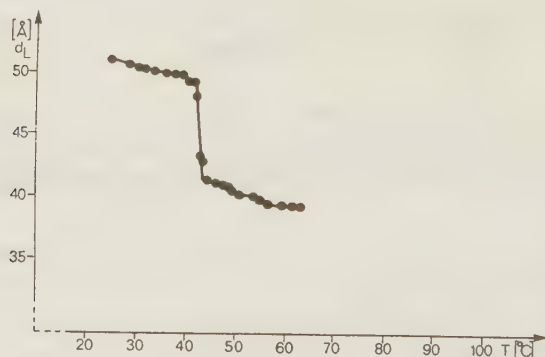


Abb. 6 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Ni-Montmorillonit (Schwaiba) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur.

Ein dritter Phasentyp ergibt sich mit sehr langkettigen Alkanolen (Zahl der C-Atome n_a im Alkanol 16 bzw. 18). In der Abb. 7 ist als Beispiel dafür das Verhalten des n-Octadecanolkomplexes vom Co-Montmorillonit (Schwaiba) dargestellt. Hier tritt bei niedriger Temperatur ein neuartiger Phasentyp auf, in dem der Schichtabstand mit steigender Temperatur zunächst konstant bleibt (γ -Phase). Dann erhöht sich zwischen 47 und 49°C der Schichtabstand sprunghaft um einen beachtlichen Betrag zu einer β -Phase. Mit weiter steigender Temperatur treten mehrere β -Phasen auf. Schließlich erniedrigt sich der Schichtabstand zwischen 76 und 78°C wieder sprunghaft zu den α -Phasen. Beim schnellen Abkühlen läßt sich die Rückumwandlung in die γ -Phase stark verzögern. Bei Lagerung bei Raumtemperatur bleibt die β -Phase auch nach längerer Zeit (einige Wochen) erhalten. Eine Umwandlung in die γ -Phase erfolgt erst nach längerem Tempern bei ca. 70°C und anschließendem langsamen Abkühlen.

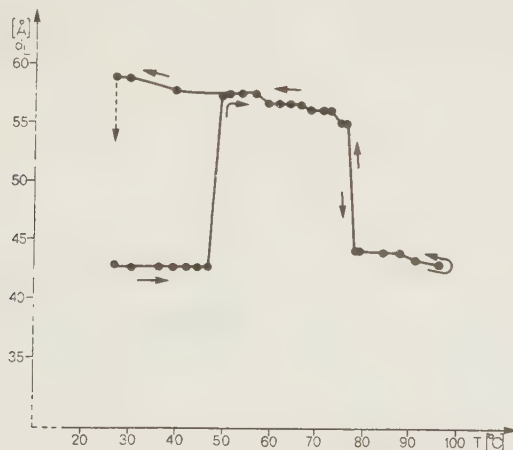


Abb. 7 Schichtabstand des n-Octadecanolkomplexes von Co-Montmorillonit (Schwaiba) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur. Die Pfeile geben die Reihenfolge der Messungen an; Anfangswert bei 26°C $d_L = 42,7 \text{ \AA}$

Bei anderen Alkanolkomplexen nimmt der Schichtabstand innerhalb der γ -Phase kontinuierlich (z.B. Abb. 8) oder in Stufen (z.B. Abb. 9) bis zur Umwandlung in die β -Phase zu.

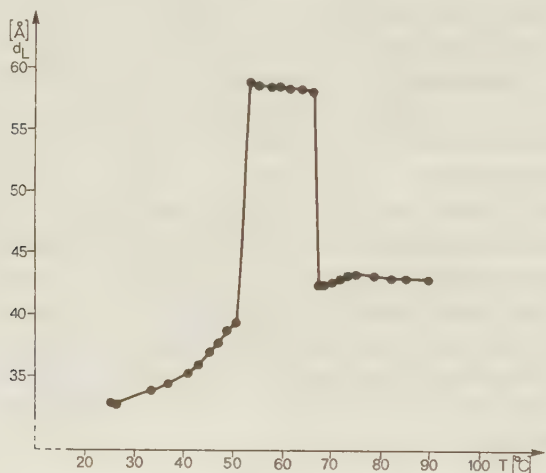


Abb. 8 Schichtabstand des n-Octadecanolkomplexes von Ni-Montmorillonit (Schwaiba) in Abhängigkeit von der Temperatur

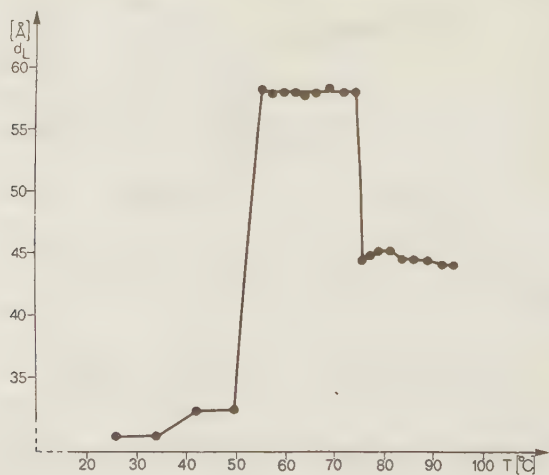


Abb. 9 Schichtabstand des n-Octadecanolkomplexes von Zn-Montmorillonit (Schwaiba) in Abhängigkeit von der Temperatur

Bei allen untersuchten Verbindungen tritt eine β/α -Umwandlung auf, wenn der Alkanol mindestens 10 Kohlenstoffatome enthält. Die Umwandlungstemperatur steigt mit steigender Alkylkettenlänge. Sie liegt deutlich höher als der Schmelzpunkt oder die Temperatur der Rotationsumwandlung des reinen Alkanols. Eine Deutung als "below melting point" und "above melting point" (Brindley und Ray (8), Pfirrmann (26)) erscheint daher auch hier nicht gerechtfertigt (Pfirrmann, Lagaly und Weiß (25)). Eine Ausnahme bilden die n-Dodecanolkomplexe der Montmorillonite mit $3d$ -Zwischenschichtkationen. Hier liegen die Umwandlungstemperaturen unter 20°C (Smp. Dodecanol $23,0 - 24,0^{\circ}\text{C}$), wie sich bei Messungen mit unter Raumtemperatur abgekühlten Präparaten ergab.

Da alle Messungen nur von Raumtemperatur ab aufwärts durchgeführt werden konnten, war bei den erwähnten Komplexen mit n-Dodecanol eine genauere Untersuchung der Temperaturabhängigkeit nicht möglich.

3. Die β -Phasen

3.1. Die β_0 -Phasen

Vergleicht man die Mittelwerte der Schichtabstände der jeweils ersten beobachteten β -Phase (bei Komplexen mit γ -Phasen die der metastabilen β -Phasen) in den Tetradecanol-, Hexadecanol- und Octadecanolkomplexen (siehe Tab. 4), findet man bei den Hexadecanolkomplexen eine Abstandszunahme von 5,1 Å gegenüber den Tetradecanolkomplexen und bei den Octadecanolkomplexen eine Zunahme von 4,7 Å gegenüber den Hexadecanolkomplexen. Pro C-Atom ergibt sich also ein Wert von 2,55 bzw. 2,35 Å. Diese Zunahme läßt sich nur deuten, wenn man annimmt, daß zumindest der Kettenteil von C_{14} nach C_{16} bzw. von C_{16} nach C_{18} mit der Längsachse senkrecht zur Silicatschicht steht und die Alkanolmoleküle in bimolekularen Schichten angeordnet sind (theoretischer C-C-Abstand in der all-trans-Kette = 1,265 Å). Dehnt man die Beobachtungen auf die C-Atome 1 bis 13 aus, so könnte man daraus folgern, daß beide Alkanolmoleküle in all-trans-Konformation in einer Doppelschicht senkrecht zur Silicatschicht angeordnet sind.

Ausnahmen treten nur auf, wenn bei Raumtemperatur die γ -Phase die stabile Form ist. Würde man bei diesen die Schichtabstände der jeweils ersten β -Phase nach der γ/β -Umwandlung als β_0 werten, so ergäbe sich für die Abstandszunahme von den Hexadecanolkomplexen zu den Octadecanolkomplexen ein Mittelwert von nur 1,2 Å pro C-Atom in der Doppelschicht. Offensichtlich entstehen bei der γ/β -Umwandlung unterschiedliche höhere β_1 -Phasen mit entsprechend niedrigeren Schichtabständen, so daß bei dieser Differenzbildung unterschiedliche Zustände verglichen werden. Erst beim Abkühlen stellen sich dann metastabile β -Phasen mit höheren Schichtabständen ein, unter denen auch die β_0 -Phase sein kann.

Die Abstandszunahme des mittleren Schichtabstandes in Abhängigkeit von der Kettenlänge des eingelagerten n-Alkanols ohne Berücksichtigung metastabiler β -Phasen ist in der Abb. 10 dargestellt.

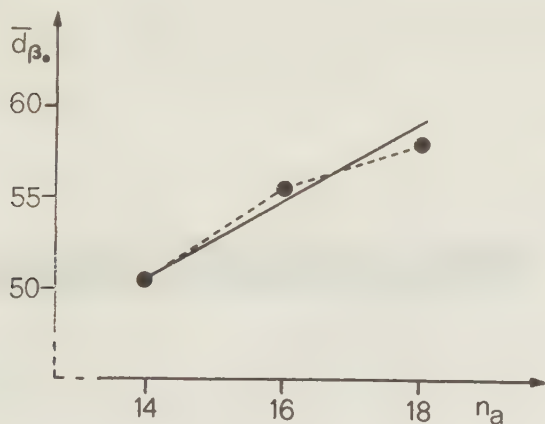


Abb. 10 Abhängigkeit des mittleren Schichtabstandes der jeweils ersten beobachteten β -Phase von der Kettenlänge n_a des n-Alkanols ohne Berücksichtigung metastabiler β -Phasen.

Die Folgerung über senkrecht stehende bimolekulare Schichten von Alkanolmolekülen läßt sich durch die Absolutwerte der Schichtabstände stützen. Für den Hexadecanolkomplex des Cu-Montmorillonits beträgt dieser in der β_0 -Phase 56,4 Å. Subtrahiert man davon die Dicke der Silicatschicht (ca. 9,2 Å), so ergeben sich 47,2 Å für die bimolekulare n-Hexadecanol-schicht bzw. 23,6 Å für eine Hexadecanolschicht. Dies entspricht der Länge eines Hexadecanolmoleküls in all-trans-Konformation mit einem van der Waals-Radius von 1,4 bzw. 1,8 Å für die beiden Endgruppen ($16 \cdot 1,27 \text{ Å} + 1,8 + 1,4 = 23,5 \text{ Å}$).

Für die Dicke der Silicatschicht wurde hier die van der Waals-Dicke der Schicht im Pyrophyllit ($= 9,2 \text{ \AA}$) eingesetzt. Sie könnte wegen der negativen Ladung im Montmorillonit um ca. $0,1 \text{ \AA}$ größer sein.

Man kann also mit Sicherheit annehmen, daß die Alkylketten senkrechtstehende bimolekulare Schichten in der energetisch günstigsten all-trans-Konformation ausbilden. Die folgende Abb. 11 zeigt eine solche idealisierte Anordnung im Schichtzwischenraum.

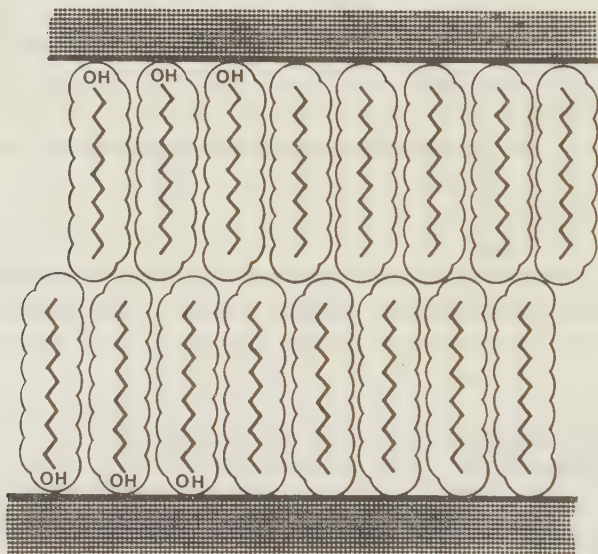


Abb. 11 Idealisierte bimolekulare Schicht von senkrecht stehenden Alkylketten in all-trans-Konformation

Man kann auch versuchen, die theoretischen d-Werte für die Proben mit senkrecht stehenden bimolekularen Alkanolschichten zu berechnen. Dazu kann man wieder von der van der Waals-Dicke der Schicht ausgehen und den Platzbedarf der Alkanolmoleküle addieren. Man erhält dann:

$$\begin{aligned} d_{B_0} \text{ theor.} &= 9,3 + 2 \cdot \left\{ \begin{array}{l} 1,3 + 1,2 + (n_a - 1) \cdot 1,27 \\ \pm 0,2 \quad \pm 0,05 \end{array} \right\} + \begin{array}{l} 3,0 \\ \pm 0,3 \end{array} \quad [\text{\AA}] \\ &= 14,8 + 2,54 n_a \quad [\text{\AA}] \quad (1) \end{aligned}$$

Dabei wurde für den Abstand Schicht - O (=Alkanol) ein Wert von $1,3 \pm 0,2$, für die Projektion des O-C-Abstands auf die Schichtnormale $1,2 \pm 0,05$ und für den van der Waals-Radius der terminalen CH_3 -Gruppen $3,0 \pm 0,3 \text{ \AA}$ angesetzt.

Eine andere Beziehung, in der die OH-Gruppe des Alkanols ohne Rücksicht auf Einflüsse der Zwischenschichtkationen senkrecht über die Sauerstoffsechsringe in idealisierten $\text{O} \dots \text{H}-\text{O}$ -Brückenbindungsabstand gesetzt wurde, ist in der Arbeit von Pfirrmann, Lagaly und Weiß (25) angegeben mit:

$$\begin{aligned} d_L &= 6,6 + 2 \cdot \left\{ \begin{array}{l} 1,6 + 1,2 + (n_a - 1) \cdot 1,27 \\ \pm 0,3 \end{array} \right\} + \begin{array}{l} 3,0 \\ \pm 0,3 \end{array} \quad [\text{\AA}] \\ &= 12,7 + 2,54 n_a \quad [\text{\AA}] \quad (2) \end{aligned}$$

In dieser Beziehung wurde für den Abstand zwischen den O - Atomzentren gegenüberliegender Silicatschichten ein Wert von $6,6 \text{ \AA}$, für den Abstand Schicht-OH-Gruppe $1,6 \pm 0,3 \text{ \AA}$ eingesetzt. In dieser Näherung bleiben die Zwischenschichtkationen unberücksichtigt; die wahren Schichtabstände können daher bis zu $2,5 \text{ \AA}$ höher als die errechneten sein.

In der Tab. 4 sind die ermittelten Schichtabstände für die B_0 -Phasen von Montmorilloniten (Schwaiba) mit 3d-Zwischenschichtkationen und zum Vergleich dazu die nach den beiden

Näherungen berechneten theoretischen Schichtabstände angegeben.

Tab. 4 β_o -Schichtabstände in Å der n-Alkanolkomplexe (mit $n_a = 14, 16, 28$) der Montmorillonite (Grube Schwaiba) mit 3d-Zwischenschichtkationen. Die in der Spalte 1 angegebenen theoretischen Schichtabstände sind nach Gleichung (1), die Werte der Spalte 2 nach Gleichung (2) berechnet.

n_a	$d_{\beta_o} (1)$	$d_{\beta_o} (2)$	d_{β_o} experimentell ermittelt mit M^{2+}					
			Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mittelwert
14	50,4	48,3	49,0	50,4	51,0	50,4	51,8	50,5
16	55,4	53,3	57,0	53,0	55,0	56,4	57,0	55,6
18	60,5	58,4	58,0	57,4	58,6	58,0	58,0	58,0
			59,7*	59,0*	61,6*		60,6*	60,3*

* Metastabile β -Phase

Wie man sieht, lassen sich nicht alle Werte gemeinsam einer der beiden Näherungen zuordnen. Es liegt daher die Annahme nahe, daß die Wechselwirkung der Alkanolmoleküle mit den Zwischenschichtkationen nicht vernachlässigt werden kann.

3.2 Die Temperaturabhängigkeit und ihre Deutung durch Pechhold-Kinken

Die stufenweise Abnahme des Schichtabstandes innerhalb der β -Phasen läßt sich durch die Bildung von Kinken in den Alkylketten deuten. Da die Höhen in den Schichtabstandsstufen häufig zwischen 1,1 und 1,3 Å liegen, kann man annehmen, daß es sich um kinkisomere Formen handelt (31).

Die energetisch stabilste Form einer n-Alkylkette ist die all-trans-Form. Eine Rotation um die C-C-Bindung läßt die innere Energie ansteigen und führt zu Konformationsänderungen. In der Abb. 12 sind die energetischen Verhältnisse bei der Rotation einer C-C-Bindung um 360° dargestellt.

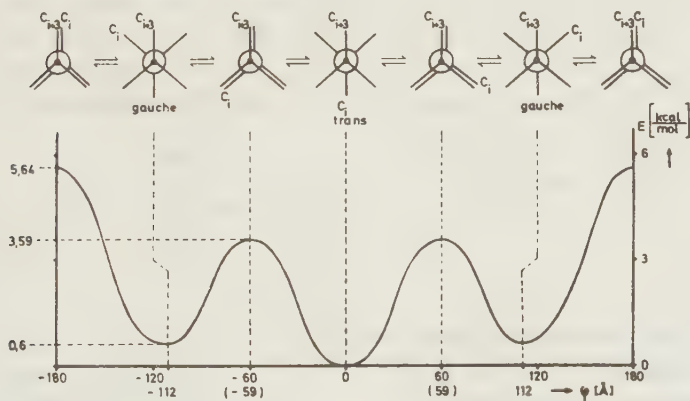


Abb. 12 Änderung der potentiellen Energie einer C-C-Bindung bei der Rotation um 360° . Die Zahlen beziehen sich auf ein einzelnes, unendlich langes Polyäthylenmolekül (Hägele und Pechhold (32)).

Wie man aus der Abbildung sieht, ist die gauche-Konformation energetisch der trans-Konformation ähnlich. Eine Konformationsänderung von trans zu gauche erfordert nur eine geringe Aktivierungsenergie (ca. 3,6 kcal/mol), so daß Rotationsumwandlungen auch bei Raumtemperatur leicht stattfinden können. Die Abb. 13 b zeigt eine isolierte gauche-Bindung (g) in einer langen Kette. Diese Konformation ist sterisch ungünstig in Strukturen mit parallelen Ketten. Eine weitaus günstigere Konformation liegt vor, wenn sich eine zweite gauche-Bindung ($\bar{g}$) bildet (Abb. 13 c). Die Konformation $gt\bar{g}$ hat zur Folge, daß beide Kettenteile außerhalb der Rotationsstellen parallel sind. Nach Pechhold (33,34) werden derartige Konformationen als Kinken bezeichnet.

a all-trans-Kette



b eine gauche-Bindung (g)
innerhalb der Kette



c zwei gauche-Bindungen ($g, \bar{g}$)
innerhalb der Kette, Bildung
einer $gt\bar{g}$ -Konformation
(Kinke I. Ordnung)

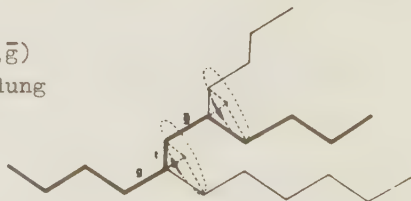


Abb. 13 Bildung einer Kinke in der Alkylkette

Man kann auch Kink-Typen höherer Ordnung mit $2n-1$ trans-Bindungen zwischen zwei gauche-Bindungen (z.B. $gttt\bar{g}$, $gttttt\bar{g}$) oder mit einer größeren Zahl von gauche-Bindungen (z.B. $gt\bar{g}tg...$) formulieren. Von der Metallphysik her hat man dafür auch die Bezeichnung "Jog" übernommen.

Durch die Bildung einer Kinke ($gt\bar{g}$) verkürzt sich die Alkylkette in Richtung ihrer Längsachse im Vergleich zur all-trans-Kette um $1,27 \text{ \AA}$. Mit $2n-1$ trans-Bindungen zwischen zwei gauche-Bindungen verkürzt sich die Kette um $n \cdot 1,27 \text{ \AA}$. Gleichzeitig mit der vertikalen Verkürzung werden die Kettenteile beiderseits der Kinkstörung lateral um Inkremente δ_x und δ_y gegeneinander verschoben. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird nur das Inkrement δ_z diskutiert. Für eine experimentelle Bestimmung der Inkremente δ_x und δ_y müßte man eine dreidimensionale Strukturanalyse durchführen. Da aber in der Regel die einzelnen Schichten innerhalb eines Kristalls gegeneinander versetzt sind, würde eine solche Bestimmung zu keinen brauchbaren Ergebnissen führen. Die Abb. 14 zeigt im Vergleich zur all-trans-Kette Ketten mit verschiedenen Typen von Kinken.

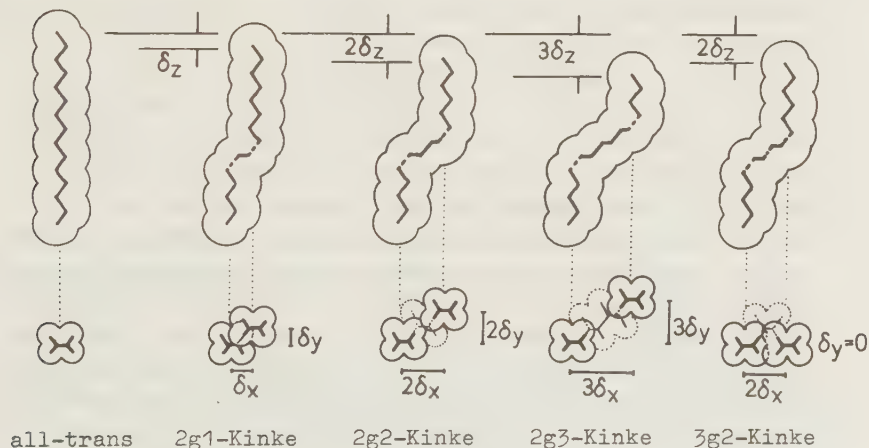


Abb. 14 Kinke I. Ordnung und mehrere Typen von Kinken höherer Ordnung. ($\delta_x = 1,78$, $\delta_y = 1,27$, $\delta_z = 1,27 \text{ \AA}$)

3.3. Das experimentelle Kinkinkrement und die "kritische" Kinkenkonzentration

Das ideale Kinkinkrement von $1,27 \text{ \AA}$ ist theoretisch nur für isolierte Alkylketten zu erwarten. Für ein dichtgepacktes, paralleles Bündel von Polyäthylenmolekülen mit der Möglichkeit zur Energiedissipation entlang der Kette hat Pechhold einen Wert von etwa $1,02 \text{ \AA}$ (35) errechnet. Es war naheliegend, die eigenen Werte statistisch auszuwerten, um Anhaltspunkte über das Ausmaß der Energiedissipation zu erhalten. Dazu wurde das am häufigsten auftretende Kinkinkrement bestimmt. Seine Ermittlung kann nach zwei verschiedenen Methoden erfolgen. Entweder wertet man dazu alle Stufen, oder man zählt Stufen von weniger als $0,5 \text{ \AA}$ mit zur jeweils vorhergehenden bzw. darauffolgenden Stufe. Wie die Abb. 15 zeigt, findet man bei Berücksichtigung aller Stufen für das häufigste Kinkinkrement einen Wert von $0,8 \text{ \AA}$, bei der Ermittlung nach der zweiten Methode einen Wert von $1,2 \text{ \AA}$. In der Abbildung wurden Stufen von $0,1$ bis $0,3 \text{ \AA}$, von $0,3$ bis $0,5 \text{ \AA}$, usw. zu jeweils einer Gruppe zusammengefaßt. Der eigene experimentell am häufigsten gefundene Wert kommt also dem von Pechhold errechneten Wert von $1,02 \text{ \AA}$ recht nahe.

Verwendet man den Wert von $0,8 \text{ \AA}$ zur Berechnung der "kritischen" Kinkenkonzentration (Zahl der Kinken pro CH_2 Gruppe) in den β -Phasen, also Zahl der Kinken dividiert durch $2 \cdot n_a$, erhält man obere Grenzen in der Kinkenkonzentration. Diese Werte liegen im Bereich zwischen $0,06$ und $0,1$ Kinken pro CH_2 -Gruppe. Diese Kinkenkonzentrationen sind relativ klein, vor allem, wenn man sie mit den Werten für die entsprechenden n-Alkylammonium-Schichtsilicate vergleicht. Mit Hilfe der statistischen Thermodynamik hat Pechhold einen Maximalwert von ca. $0,25$ abgeschätzt. Ein so hoher Wert wurde aber nur ein einziges Mal ($0,19$ im n-Hexadecanolkomplex des Cu-Montmorillonits) gefunden (siehe Tab. 5).

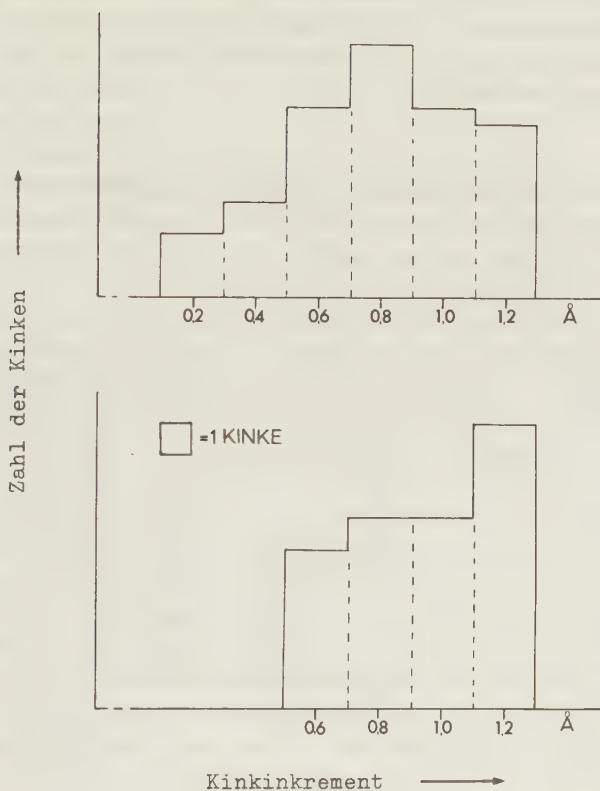


Abb. 15 Häufigkeit auftretender Kinkinkremente nach den verschiedenen Auswertungsmethoden.

Die niedrige Kinkenkonzentration vor der Umwandlung in die α -Phase hängt offensichtlich damit zusammen, daß die anorganischen Zwischenschichtkationen destabilisierend auf die Struktur der bimolekularen Schicht wirken. In einem solchen Fall könnte eine kleinere Kinkenkonzentration schon zu einem Vorgang ausreichen, der formal dem "Aufschmelzen" der bimolekula-

ren Schicht entspricht. Für einen solchen starken Einfluß der zweiwertigen Zwischenschichtkationen auf die β/α -Umwandlung sprechen in einem späteren Kapitel berichtete Ergebnisse über die Umwandlungstemperaturen.

Tab. 5 "Kritische" Kinkenkonzentrationen in den β -Phasen der n-Alkanolkaomplex (mit $n_a = 14, 16, 18$) von Montmorillonit (Schwaiba) mit 3d-Zwischenschichtkationen.

n_a	M^{2+}	Δd_L ($\beta_o - \beta_w$)	[Å]	Zahl der Kinken I. Ordnung (Näherung)	"Kritische" Kinken- konzentration (Zahl der Kinken/ $-\text{CH}_2-$)
14	Mn	1,4		2	0,07
	Co	1,2		2	0,07
	Ni	1,6		2	0,07
	Cu	1,4		2	0,07
	Zn	2,2		3	0,10
16	Mn	1,8		2	0,06
	Co	1,8		2	0,06
	Ni	2,0		2	0,06
	Cu	5,0		6	0,19
	Zn	2,2		3	0,09
18	Mn	2,2		3	0,08
	Co	2,6		3	0,08
	Ni	2,6		3	0,08
	Cu	2,2		3	0,08
	Zn	2,6		3	0,08

3.4. Die sprunghafte Abstandsänderung und die Ordnung zu Kinkblöcken

Das Auftreten von Kinken in einzelnen isolierten Ereignissen ist auf Grund des Rotationspotentials einer Paraffinkette ohne weiteres verständlich. Allerdings würde man erwarten, daß die Kinkenbildung statistisch verläuft, die Entstehung einer Kinke vom Zustand der Nachbarketten also völlig unabhängig ist. Wenn dies so wäre, dann sollte sich aber der Schichtabstand trotz einer beachtlichen Kinkenkonzentration zunächst noch gar nicht ändern. Der weitere Prozeß könnte dann auf zwei unterschiedlichen Wegen ablaufen. Die Schichten könnten sich bei höheren Kinkenkonzentrationen elastisch deformieren, um das mit der Kinkenbildung entstehende Hohlraumvolumen zu kompensieren. Dies sollte zu einer Linienverbreiterung der (001)-Interferenz führen. Bei höheren Kinkenkonzentrationen sollte dann der Schichtabstand allmählich abnehmen. Es könnte aber auch sein, daß von Schicht zu Schicht innerhalb eines Kristalls unterschiedliche Kinkenkonzentrationen auftreten und damit der Übergang zu kleineren Abständen von Schichtzwischenraum zu Schichtzwischenraum bei verschiedenen Temperaturen erfolgt. In einem solchen Fall sollte der Röntgenstrahl über alle vorhandenen Schichtabstände mitteln und man sollte ein langsames Absinken des Schichtabstandes beobachten. Die (001)-Folgen müßten dann nichtintegral sein.

Der in den meisten Fällen recht scharfe Sprung im Schichtabstand führt aber zu der Annahme, daß die Bildung der Kinken nicht statistisch erfolgt; die Bildung sollte vom Zustand der Nachbarkette beeinflußt werden, die Reaktion also kooperativ verlaufen. Dafür spricht außer der sprunghaften Änderung auch das Auftreten integraler (001)-Serien. Nur nahe der β/α -Umwandlung waren nichtintegrale Serien vorhanden. Eine kooperative Umwandlung kann aber nur erfolgen, wenn sich die Kinken entlang der Ketten in Blöcken ordnen (siehe Abb. 16). Solche

Kinkblöcke sollten energetisch begünstigt sein, weil die van der Waals-Energie zwischen sich ineinanderfügenden Kinkisomeren günstiger wird, als die zwischen den ungekinkten Ketten.

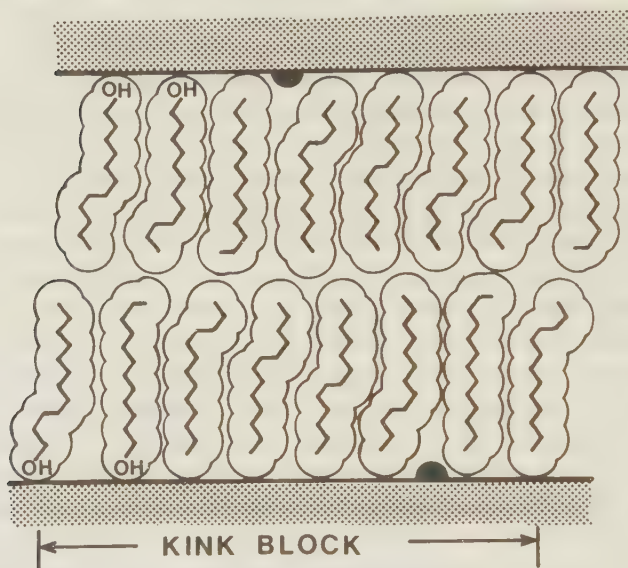


Abb. 16 Idealierte Anordnung von gekinkten Alkylketten in sogenannten Kinkblöcken.

Die Verkleinerung der Schichtabstände wäre auch durch eine Schrägstellung der Alkylketten erklärbar. Ein solches Modell wird z.B. von Brindley und Ray für die Erdalkali-Schichtsilikat-Alkanol-Komplexe angegeben.(8). Man sollte dann allerdings eine gleichmäßige Abnahme des Schichtabstandes infolge zunehmender Schrägstellung der Alkylketten erwarten, was aber nur selten im Experiment gefunden wird. Gegen dieses Modell

spricht außerdem, daß z.B. bei reinen Paraffinen Strukturen mit schrägstehenden Alkylketten bei höherer Temperatur in solche mit senkrechtstehenden Ketten übergehen, wenn die Rotationsumwandlung einsetzt.

3.5. Die Lage der Zwischenschichtkationen in den B-Phasen

Für die Zuordnung der Alkanolmoleküle zu den Kationen und zur Silicatschicht ergibt sich ein naheliegendes Modell aus dem Vergleich mit der Olivinstruktur. Dort liegen die SiO_4 -Tetraeder mit ihren Spitzen jeweils so übereinander, daß sich leicht verzerrte trigonale Bipyramiden von O-Atomen ergeben (Abb. 17 a). Ersetzt man den oberen Tetraeder durch ein Alkanolmolekül und setzt die OH-Gruppe an die Stelle von O(1) (Abb. 17 b), so wird der kürzest mögliche O...O-Abstand für H-Brückenbindungen ca. 2,85 Å ($\text{O}\dots\text{H}\dots\text{O}$ in Oxalsäure 2,85 Å (37)). Nimmt man bei dieser Anordnung den normalen $\text{H}-\text{O}-\text{C}$ -Bindungswinkel an, so entspricht dies nahezu idealen Bedingungen für senkrecht stehende Alkylketten.

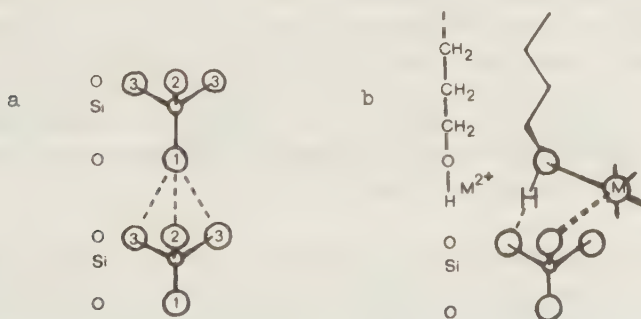


Abb. 17 Zuordnung von Alkanolmolekülen zu den Kationen und zur Silicatschicht

- a SiO_4 -Tetraeder im Olivin
- b Zuordnung des Alkanols zum Si-O-Verband im Montmorillonitkomplex

Bei einer Anordnung der Alkanolmoleküle in senkrecht stehenden Doppelschichten stehen für die Lage der Zwischenschichtkationen aber zwei Möglichkeiten zur Auswahl. Sie können unmittelbar an der Silicatschicht liegen, wie dies bisher angenommen wurde (Abb 18 a). Man könnte sie aber auch in die Mitte des Schichtzwischenraumes setzen (Abb. 18 b). In diesem Fall müßten die Alkylketten mit den Methylenendgruppen auf den hydrophilen Silicatschichten aufsitzen. Die Überlegungen zum Einfluß des Kristallfeldes auf die 3d-Ionen und zur Ausbildung von H-Brückenbindungen könnten sinngemäß abgewandelt übernommen werden.

Im vorliegenden Montmorillonit treffen auf eine $(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}^-$ Baueinheit ca. 0,30 überschüssige Ladungen, d. h. die Äquivalentfläche wird

$$A_e = \frac{5,18 \cdot 8,98}{2 \cdot 0,30} \left[\frac{\text{\AA}^2}{e} \right] = 77,5 \left[\frac{\text{\AA}^2}{e} \right].$$

Da bei äquivalentem Kationenaustausch mit zweiwertigen Kationen nur jeder zweite Kationenplatz besetzt sein kann, steht jedem M^{2+} -Ion eine Grundfläche von $155 \text{\AA}^2/\text{M}^{2+}$ zur Verfügung, wenn alle in einer Ebene entsprechend der Abb. 18 b angeordnet sind. Liegen sie jeweils in zwei weit voneinander entfernten Ebenen nahe an der Silicatschicht (Abb. 18 a), so verdoppelt sich dieser Wert auf $310 \text{\AA}^2/\text{M}^{2+}$, was einem mittleren Abstand von $17,6 \text{\AA}$ entspricht und der Besetzung von nur jedem sechsten Sauerstoff-Sechseck.

Nimmt man zur Vereinfachung innerhalb der Silicatschichten beidellitischen Ladungsursprung mit statistischen Verteilungen an, so tragen nach Schön und Weiß (38) 3,7 % der Sauerstoffsechsecke $3/3 e^-$ Überschußladung, 22,2 % davon $2/3 e^-$ und 44,4 % nur $1/3 e^-$ Überschußladung; 29,6 % sind ungeladen. Da insgesamt nur 16,5 % der Sechsecke mit einem Kation M^{2+} besetzt sein können, müssen alle Plätze mit nur $1/3 e^-$ und 9,4 % Plätze mit $2/3 e^-$ unbesetzt bleiben. Die Ladungsver-

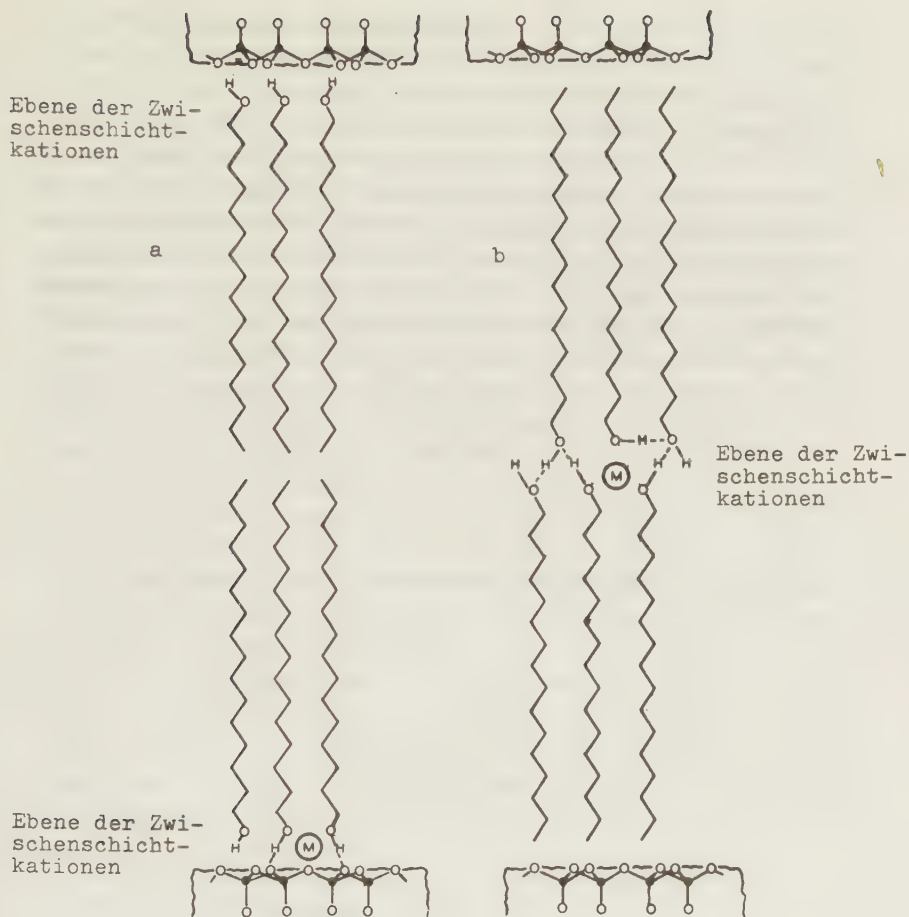


Abb. 18 Mögliche Lagen der Zwischenschichtkationen im bimolekularen Alkanolschichten mit all-trans-Konformation

- a energetisch günstige Lage an der Silicatschicht
- b energetisch ungünstige Lage in der Mitte

teilung verstößt daher in beiden Fällen grob gegen die Pauling'sche Regel über den Ladungsausgleich in unmittelbar benachbarten Koordinationspolyedern. Trotzdem erscheint die eingehender diskutierte Anordnung nach Abb. 18 a als wesentlich wahrscheinlicher, weil die Anordnung nach Abb. 18 b schon bei einer geringen Auslenkung der Kationen aus der gemeinsamen Mittelebene instabil werden müßte. Sie sollte daher Phasenumwandlungen nicht überleben. Darüberhinaus könnte in der Anordnung a die Pauling'sche Regel wieder weitgehend befriedigt werden, wenn durch sie die Acidität der Alkanolmoleküle im Schichtzwischenraum stark erhöht würde. Nach



würden dann die leichter beweglichen und in doppelter Anzahl vorhandenen Protonen den Ladungsausgleich übernehmen.

4. Die β/α -Umwandlung

4.1. Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge

Bei ein und demselben Zwischenschichtkation steigt die Temperatur der β/α -Umwandlung mit steigender Alkylkettenlänge des eingelagerten Alkanols an. Der Anstieg ist nicht linear, wie ein Blick in die Tab. 6 zeigt, in der die Temperaturen der β/α -Umwandlung in den einzelnen Alkanolkomplexen zusammengestellt sind. Im Falle der höheren Alkanole liegen die β/α -Umwandlungstemperaturen deutlich über den Schmelzpunkten der reinen Alkanole oder den Rotationsumwandlungen in den kristallinen Alkanolen. Nur beim n-Dodecanol ergibt sich eine Abweichung. Hier liegen die β/α -Umwandlungen deutlich unterhalb des Schmelzpunktes von reinem n-Dodecanol.

Man könnte versuchen, diese Umwandlungstemperaturen mit den theoretischen Ansätzen von Baur oder von Pechhold zu deuten. In diesen Ansätzen bleibt aber die Art des Zwischenschichtkations unberücksichtigt. Die Tabelle zeigt jedoch, daß die Zwischenschichtkationen einen erheblichen Einfluß haben können. So liegt z.B. die β/α -Umwandlung des n-Hexadecanolkomplexes der Mn-Probe bei der gleichen Temperatur wie die des n-Octadecanolkomplexes der Ni-Probe.

4.2. Einfluß der Kationen

4.2.1. Wertigkeit der Zwischenschichtkationen

Den Einfluß der Kationen kann man unter verschiedenen Gesichtspunkten diskutieren. Besonders auffällig erscheint der Einfluß der Wertigkeit der Zwischenschichtkationen. Vergleicht

Tab. 6 Die Temperatur der β/α -Umwandlung in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge und der Art der Zwischenschichtkationen

Zwischenschicht- kation	Temperatur der β/α -Umwandlung ($^{\circ}\text{C}$) im Komplex mit			
	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$	$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{OH}$	$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$
Mn^{2+}		47,5	67,0	79,5
Co^{2+}		43,5	63,0	77,0
Ni^{2+}	unter 20°C	43,0	61,0	67,0
Cu^{2+}		52,0	66,0	71,5
Zn^{2+}		55,0	64,0	76,0
Schmelzpunkt des reinen Alkanols	23,0-24,0 $^{\circ}\text{C}$	38,0-39,0 $^{\circ}\text{C}$	49,0-50,0 $^{\circ}\text{C}$	57,0-58,0 $^{\circ}\text{C}$
sog. Rotationsum- wandlung im reinen Alkohol	-	35,8 $^{\circ}\text{C}$	45,6 $^{\circ}\text{C}$	55,5 $^{\circ}\text{C}$

man etwa die Umwandlungstemperaturen in Abhängigkeit von der Alkanolkettenlänge in den Proben mit den β d-Kationen einerseits und in den Proben mit Lithium als Zwischenschichtkation andererseits, läßt sich ein großer Unterschied erkennen. In den Komplexen mit Li als Zwischenschichtkation liegen die β/α -Umwandlungen bei wesentlich höheren Temperaturen (siehe Abb. 19). Selbst die Umwandlung des n-Dodecanolkomplexes erfolgt in einem Temperaturbereich, der 10 bis 26 °C über dem Schmelzpunkt des reinen Alkanols liegt. Eine einfache Annahme zur Deutung wäre die, daß die Li-Ionen mit den Alkanolmolekülen stärkere Komplexe bilden und dadurch die Struktur stärker stabilisiert wird. Dazu kommt aber noch, daß bei einwertigen Zwischenschichtkationen die doppelte Zahl von komplexbildenden Zentren vorhanden ist im Vergleich zu zweiwertigen Kationen, da ja der Kationenaustausch äquivalent er-

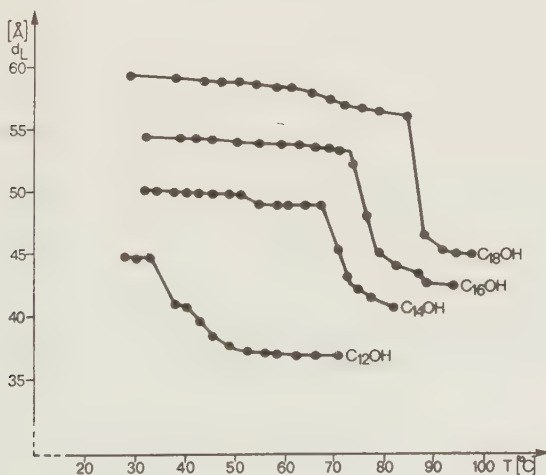


Abb. 19 Schichtabstände der n-Alkanolkomplexe (mit $n_a = 12$, 14, 16, 18) von Li-Montmorillonit (Schwaiba) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

folgt. Wie bereits früher ausgeführt wurde, muß man mindestens zwei verschiedene Arten von Alkanolmolekülen in diesen Komplexen unterscheiden, nämlich solche, die direkt an die Zwischenschichtkationen gebunden sind und solche, die nur mit der anionischen Silicatschicht in Wechselwirkung treten und die paraffinartige Struktur stabilisieren. Die Zahl der nicht direkt an die Kationen gebundenen und damit beweglicheren Alkanolmoleküle muß daher bei gleicher Koordinationszahl am Kation mit zweiwertigen Zwischenschichtkationen doppelt so groß sein als mit einwertigen Kationen.

4.2.2. Die β d-Zwischenschichtkationen — Kristallfeldeffekt

Außer der Wertigkeit müssen auch noch andere Eigenschaften der Zwischenschichtkationen einen Einfluß ausüben. Es treten nämlich auch in der Reihe mit verschiedenen zweiwertigen Zwischenschichtkationen noch Unterschiede in den β/α -Umwandlungstemperaturen auf, die zwar relativ klein sind, aber außerhalb der Fehlergrenze liegen. Als Beispiel dafür sind in der Abb. 20 die β/α -Umwandlungstemperaturen gegen die Zahl der d-Elektronen für die n-Tetradecanolkomplexe von Montmorillonit (Schwaiba) aufgetragen. Die Werte mit Kationen, deren Elektronenverteilung nicht kugelsymmetrisch ist, weichen charakteristisch von der Interpolationsgeraden zwischen den kugelsymmetrischen Ionen Mn^{2+} und Zn^{2+} ab. Die Abweichung ist beim Ni^{2+} -Komplex am größten. Dies deutet darauf hin, daß hier die Kristallfeldstabilisierungsenergie eine große Rolle spielt. Diese hat bei oktaedrischer Umgebung für Ni^{2+} ein Maximum und fällt zum Mn^{2+} und Zn^{2+} hin auf Null ab. Reguläre Oktaeder um die Kationen können im Schichtzwischenraum allerdings nicht vorliegen, wohl aber trigonal verzerrte Oktaeder mit der dreizähligen Achse in Richtung der Schichtnormalen. Die Übergangsmetallkationen könnten sowohl die SiO_4 -Tetraeder des Wirtsgitters als auch die M-O-Pseudooktaeder aus je drei O-Atomen der Silicatschicht und drei O-Atomen benach-

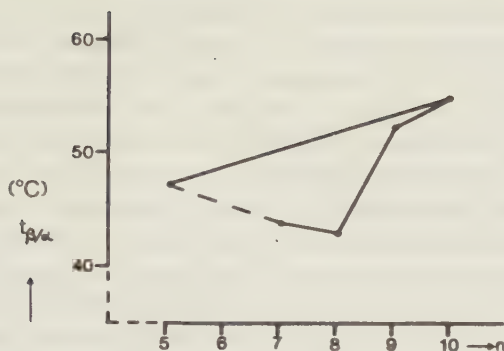


Abb. 20 β/α -Umwandlungstemperaturen der n-Tetradecanolkomplexe (Montmorillonit aus Schwaiba) in Abhängigkeit von der Zahl n der d-Elektronen im Zwischenschichtkation

barter Alkanolmoleküle beeinflussen. Aus der Strukturverfeinerung der Olivine mit Übergangsmetallkationen (31) ist bekannt, daß sich mit Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} die mittleren Si-O-Abstände in den SiO_4 -Tetraedern nur um maximal $\pm 0,003 \text{ \AA}$ verändern. Auch die geringfügige Verzerrung der Tetraeder ist vom Kation weitgehend unabhängig. Diese Einflüsse können daher vernachlässigt werden. In den M^{2+} -O-Oktaedern dagegen wirkt sich das Kation viel stärker aus. Die mittlere Bindungslänge M^{2+} -O in den Oktaedern mit der Symmetrie $\bar{I}$ bzw. m erniedrigt sich vom Mn_2SiO_4 zum Ni_2SiO_4 von $2,206 \text{ \AA}$ bzw. $2,226 \text{ \AA}$ auf $2,081 \text{ \AA}$ bzw. $2,100 \text{ \AA}$ um ca. 6 %.

Für den vorliegenden Montmorillonit mit $(x + y) \approx 0,3$ beträgt die Zahl der Alkanolmoleküle pro zweiwertiges Kation in den β -Phasen ca. 19 - 14, in den α -Phasen ca. 8 - 9. Es sind also wesentlich mehr Alkanolmoleküle gebunden, als zur Ausbildung der pseudooktaedrischen Koordination um das Kation nötig wären. Für deren Bindung sind im wesentlichen die Wasserstoff-

brückenbindung zwischen der alkoholischen Gruppe und den Sauerstoffatomen der Silicatschicht und der Gewinn an van der Waals-Energie verantwortlich. Bei niedriger Temperatur wird die Koordination daher ein Kompromiß zwischen diesen Wechselwirkungen einerseits und der Ion-Dipol-Wechselwirkung einschließlich der oktaedrischen Stabilisierungsenergie andererseits sein. Mit steigender Temperatur wird die H-Brückenbindung geschwächt und der Einfluß der Wechselwirkung mit dem Kation größer. Er wird bei umso niedrigerer Temperatur dominieren, je höher die "oktaedrische" Stabilisierungsenergie ist. Wenn die Umordnung im Nahordnungsgebiet der Kationen auch eine Strukturumwandlung im Bereich der hydrophoben Alkylketten zur Folge hat, muß diese Umwandlung mit Ni^{2+} bei der niedrigsten Temperatur erfolgen.

Die β/α -Umwandlung ist mit einer Änderung der chemischen Zusammensetzung verknüpft. Pro M^{2+} -Kation werden ca. 4 Alkoholkoleküle aus dem Schichtzwischenraum ausgepreßt. Wenn gleichzeitig noch die H-Brückenbindungen der drei um das Kation koordinierten alkoholischen OH-Gruppen verlorengehen, kommt man in den Bereich der oktaedrischen Stabilisierungsenergie, die für Ni^{2+} -O-Oktaeder ca. 20 - 35 kcal/Mol beträgt.

4.3. Einfluß einer Alterung

Aus vielen Untersuchungen an Einlagerungsverbindungen von Montmorillonit mit langkettigen n-Alkylammoniumionen als Zwischenschichtkationen ist bekannt, daß die Verbindungen eine gewisse Phasenbreite in der Zusammensetzung besitzen. Mit der Änderung der Zusammensetzung ändert sich auch die Packungsdichte der parallel zueinander angeordneten Alkylketten und damit die van der Waals-Wechselwirkung und der Gewinn an Gitterenergie, wenn sich die Alkoholkoleküle zu bimolekularen Schichten ordnen. Der Einfluß der Zwischenschichtkationen ist vom energetischen Standpunkt aus re-

lativ klein. Bei langkettigen Alkanolen kann eine Änderung der Packungsdichte mit einer Änderung der van der Waals-Wechselwirkungsenergie um 0,2 - 0,5 kcal/Mol CH_2 -Gruppen einen gleich großen Betrag bringen.

Erfahrungsgemäß erhält man besonders dichte Packungen, wenn man die Proben sehr lange altert. Offensichtlich erfolgt zunächst sehr rasch eine Einlagerung von Alkanol unter Ausbildung bimolekularer Schichten. Bei dichtester Packung müßten hier die senkrecht stehenden Alkylketten eine pseudohexagonale, orthorhombische Anordnung annehmen. Bei einer Rotation um ihre Längsachse müßte eine ideale hexagonale Anordnung zustandekommen. Wahrscheinlich rotieren die Moleküle aber nicht um ihre Längsachse und sind auch nicht zur idealen orthorhombischen Struktur geordnet, oder falls diese Ordnung doch auftritt, dann höchstens nur in kleinen Blöcken. In einem langsamen Prozeß könnte sich diese geordnete Struktur mit höchster Packungsdichte durch den ganzen Schichtzwischenraum hindurch einstellen. Dazu müßte natürlich von außen zusätzlich Alkanol aufgenommen werden. Dieser Ordnungsvorgang sollte z.T. nur sehr langsam verlaufen, weil die Diffusionsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur sehr gering ist.

Tatsächlich konnte eine solche Alterung bei Präparaten, die nur bei Raumtemperatur aufbewahrt wurden, nicht beobachtet werden. Solange die Präparate in verschlossenen Gläschen blieben, lieferten sie auch nach Monaten noch die gleichen Meßergebnisse. Erst, wenn einerseits frisch hergestellte Proben und zum Vergleich dazu die gleichen Proben nach einer 8-wöchigen Temperung bei 70°C in Gegenwart von überschüssigem Alkanol untersucht wurden, zeigten sich Alterungseffekte. Als Beispiel dafür ist in der Abb. 21 die Abhängigkeit des Schichtabstandes des n-Tetradecanolkomplexes von Ni-Montmorillonit von der Meßtemperatur dargestellt. Dabei bezieht sich die Kurve A auf das üblich gealterte Präparat (ca. 1 Woche), die Kurve B auf das 8 Wochen bei 70°C getemperte Präparat.

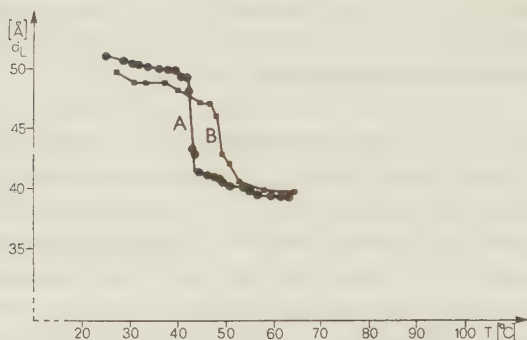


Abb. 21 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Ni-Montmorillonit (Schwaiba) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

A frisch hergestelltes Präparat

B gealtertes Präparat

Das frische Präparat liefert bei niedriger Temperatur zunächst einen höheren Schichtabstand. Die β/α -Umwandlung erfolgt bereits bei 43 $^{\circ}\text{C}$. Später ist noch eine relativ scharfe Umwandlung bei etwa 49 $^{\circ}\text{C}$ im Bereich der α -Phase zu erkennen. Das lange gealterte Präparat liefert anfangs einen deutlich niedrigeren Schichtabstand, dessen Verkürzung dem Einbau etwa einer Kinke entspricht. Einem Sprung im Schichtabstand folgt ein Bereich in dem dieser konstant bleibt; dann, nach einem weiteren Abfall, setzt die β/α -Umwandlung bei erst etwa 48 bis 50 $^{\circ}\text{C}$ ein. Dies ist etwa die gleiche Temperatur, bei der in der frisch hergestellten Probe im Bereich der α -Phase noch eine kleine Umwandlung erfolgt. Es könnte sein, daß im frisch hergestellten Präparat bereits vereinzelte entsprechend geordnete Bereiche vorliegen, die eine Umwandlung bei dieser Temperatur eingehen; der Röntgen-

strahl mittelt über den ganzen Kristall, so daß nur ein kleiner Sprung im mittleren Schichtabstand auftritt. Bei höheren Temperaturen spielt dann die Alterung keine besondere Rolle mehr. Ähnliche Ergebnisse wurden praktisch mit fast allen Proben erhalten.

In der Abb. 22 sind im oberen Teil die β/α -Umwandlungstemperaturen der gealterten Proben über der Zahl der d-Elektronen im Zwischenschichtkation aufgetragen, im unteren Teil der Abbildung zum Vergleich dazu die Ergebnisse mit den frischen Präparaten dargestellt. Die Alterungseffekte waren mit Mn- und Cu-Kationen am geringsten und mit Co-, Ni- und Zn-Zwischenschichtkationen am größten.

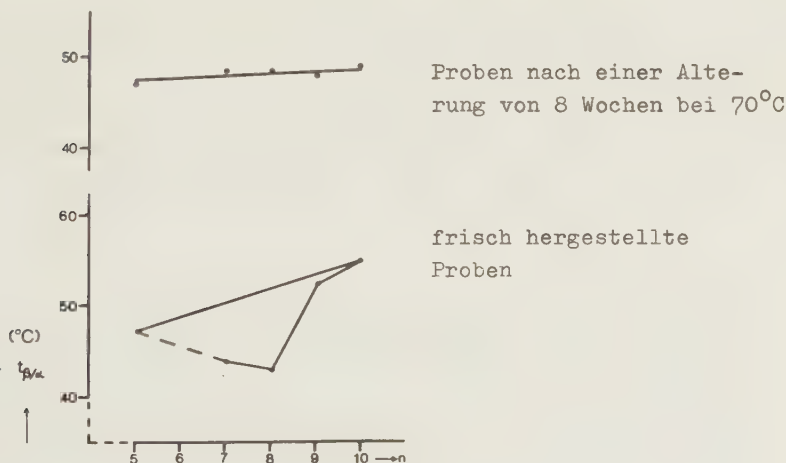


Abb. 22 β/α -Umwandlungstemperaturen der n-Tetradecanolkomplexe (Schwaiba) in Abhängigkeit von der Zahl n der d-Elektronen im Zwischenschichtkation

Es zeigt sich, daß die Alterung den Kristallfeldeffekt völlig zum Verschwinden bringt. Innerhalb der Fehlergrenze liegt die β/α -Umwandlung des Ni-Komplexes im gleichen Bereich wie die des Mn-, Co-, Cu- oder Zn-Komplexes. Damit bestätigen diese Ergebnisse die Vermutung, daß nach der Alterung der Kationeneinfluß im Zusammenhang mit einer Veränderung der Packungsdichte der Alkylketten verschwindet.

5. Die α -Phasen

Die hohe Abnahme des Schichtabstandes bei der β/α -Umwandlung läßt eine drastische Umordnung der Alkylketten im Schichtzwischenraum vermuten. Da mit der Umwandlung gleichzeitig die Zahl der im Schichtzwischenraum befindlichen Alkanolmoleküle abnimmt (die Konzentration nimmt von etwa zwei Alkylketten pro $(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$ -Baueinheit auf ungefähr 1,1 bis 1,3 in den α -Phasen ab (40)), könnte man vermuten, daß bei der β/α -Umwandlung die kristalline Ordnung im Schichtzwischenraum in eine flüssigkeitsähnliche Struktur mit weitgehend verknäulten Alkylketten übergeht. Damit ließe sich aber nicht vereinbaren, daß nach der Umwandlung konstant bleibende oder sich in bestimmten Stufen ändernde Schichtabstände gefunden werden.

Man könnte auch annehmen, daß die bimolekulare Anordnung der β -Phase in eine monomolekulare in der α -Phase übergeht. Die beobachteten Schichtabstände liegen jedoch deutlich über den für eine Monoschicht berechneten Werten. Für die α_1 -Phase des n-Hexadecanolkomplexes von Ni-Montmorillonit wurden z.B. 44,6 Å beobachtet. Der berechnete Wert für eine senkrecht stehende Monoschicht aus n-Hexadecanolmolekülen beträgt aber nur 32,8 Å.

Eine weitere Möglichkeit wäre, daß bei der β/α -Umwandlung eine Phase mit relativ geringer Kinkkonzentration in eine solche mit hoher Kinkkonzentration übergeht. Ein solcher Mechanismus wurde für die Rotationsumwandlung der Paraffine und für Schmelzen von Polyäthylen (41,42) vorgeschlagen. Die von uns beobachteten Schichtabstände in den α -Phasen könnte man jedoch nur mit Kinkdichten erklären, die die maximal mögliche Anzahl von Kinken pro CH_2 -Gruppe weit überschreiten.

Auch ein einfaches Helixmodell kann die Schichtabstände in den α -Phasen nicht erklären, da die Bildung einer Helixform nur mit einer geringen Abstandsverringering verbunden ist.

Andererseits scheint aber ein Zusammenhang zwischen den Schichtabständen in den β_0 -Phasen und denen in der α_1 -Phase zu bestehen. Berechnet man nämlich das Verhältnis aus beobachteten β_0 -Schichtabstand und beobachteten α_1 -Schichtabstand (Mittelwerte) für die verschiedenen Kettenlängen, erhält man Werte, die recht gut übereinstimmen (siehe Tab. 7).

Tab. 7 Verhältnis des beobachteten β_0 -Schichtabstands zum beobachteten α_1 -Schichtabstand (Mittelwerte) bei verschiedenen Kettenlängen

n_a	d_{β_0} th.(2)	$\bar{d}_{\beta_0}$ beob.	$\bar{d}_{\alpha_1}$ beob.	f	f'
14	48,3	50,5	38,7	1,25	1,30
16	53,3	55,6	42,2	1,26	1,32
18	58,4	58,0	43,4	1,34	1,34

$$f = \frac{d_{\beta_0} \text{ th.}}{\bar{d}_{\alpha_1} \text{ beob.}} \quad f' = \frac{\bar{d}_{\beta_0} \text{ beob.}}{\bar{d}_{\alpha_1} \text{ beob.}}$$

Wie die Tab. 8 zeigt, wird die Übereinstimmung noch besser, wenn man von den jeweiligen Mittelwerten einen Wert von 17,8 Å abzieht. Dieser Wert entspricht dem Schichtabstand eines Äthanolkomplexes mit in einer Doppelschicht angeordneten senkrecht stehenden Ketten (berechnet nach Näherung 2). Beim Abziehen von Beträgen, die der Schichtdicke eines Butanol-, Hexanol- bzw. Octanolkomplexes entsprechen, verschlechtert sich die Übereinstimmung der einzelnen Werte immer mehr. Berechnet man für den Fall bester Übereinstimmung, also $\bar{d}_{\beta_0} - 17,8$, bzw. $\bar{d}_{\alpha_1} - 17,8$, das Verhältnis von $\bar{d}_{\beta_0}$ zu $\bar{d}_{\alpha_1}$ für jeden einzelnen Komplex (Tab. 9), stimmen die Zahlen wiederum überraschend gut überein.

Tab. 8 Verhältniszahlen von d_{β_0} - zu d_{a_1} -Werten
nach Abziehen von Beträgen, die einer senkrecht angeordneten
bimolekularen C_2 -, C_4 -, C_6 - bzw. C_8 -Kette entsprechen.

$$f = \frac{d_{\beta_0} \text{ th.} - d_{c_x} \text{ th.}}{\bar{d}_{a_1} - d_{c_x} \text{ th.}} \quad f'' = \frac{\bar{d}_{\beta_0} \text{ beob.} - d_{c_x} \text{ th.}}{\bar{d}_{a_1} - d_{c_x} \text{ th.}} \quad \text{arc sin } 1/f = a$$

	n_a	f	a	f''	a''	$\overline{a''}$
$d_{c_x} \text{ th.} = d_{c_2} = 17,8 \text{ \AA}$	14	1,46	43,2	1,56	39,9	
	16	1,45	43,6	1,56	39,9	39,8
	18	1,58	39,3	1,57	39,6	
$d_{c_x} \text{ th.} = d_{c_4} = 22,9 \text{ \AA}$	14	1,61	38,4	1,75	34,8	
	16	1,58	39,3	1,69	36,3	35,6
	18	1,73	35,3	1,71	35,8	
$d_{c_x} \text{ th.} = d_{c_6} = 27,9 \text{ \AA}$	14	1,89	31,9	2,09	28,6	
	16	1,78	34,2	1,94	31,0	30,2
	18	1,97	30,5	1,94	31,0	
$d_{c_x} \text{ th.} = d_{c_8} = 33,0 \text{ \AA}$	14	2,68	21,9	3,07	19,0	
	16	2,21	26,9	2,46	24,0	22,5
	18	2,44	24,2	2,40	24,6	

Tab. 9 Verhältniszahlen von $d_{\beta o}$ - zu d_{a_1} -Werten nach Abzug eines Betrages, der einer senkrecht stehenden, bimolekularen C_2 -Kette entspricht.

$$f = \frac{d_{\beta o} \text{ th.}}{\bar{d}_{a_1} \text{ beob.}} \quad f' = \frac{d_{\beta o} \text{ beob.}}{\bar{d}_{a_1} \text{ beob.}} \quad f'' = \frac{d_{\beta o} \text{ beob.}}{d_{a_1}}$$

$d_{c_x} \text{ th.} = d_{c_2} = 17,8 \text{ \AA}$	n_a	M^{2+}	f	f'	f''	$\bar{f}''$
	14	Mn	1,42	1,53	1,46	
		Co	1,47	1,58	1,57	
		Ni	1,37	1,47	1,50	1,56
		Cu	1,48	1,59	1,58	
		Zn	1,51	1,62	1,68	
	16	Mn	1,39	1,48	1,55	
		Co	1,45	1,55	1,56	
		Ni	1,35	1,44	1,47	1,59
		Cu	1,56	1,66	1,70	
		Zn	1,49	1,59	1,65	
	18	Mn	1,57	1,56	1,56	
		Co	1,56	1,55	1,58	
		Ni	1,61	1,59	1,61	1,60
		Cu	1,69	1,67	1,67	
		Zn	1,49	1,48	1,57	

Dieses Ergebnis könnte man so erklären, daß in allen α -Phasen unabhängig von der Zahl der C-Atome in der Alkylkette (für $n_a = 14, 16, 18$) ein kleiner Teil der Kette senkrecht zur Silicatschicht angeordnet ist, während der verbleibende Teil der Alkylkette, also der größere Kettenteil, durch Bildung einer gauche-Bindung schräg zur Schichtnormalen steht. Die eben diskutierten Werte sprechen dafür, daß der senkrecht stehende Kettenteil in allen Fällen aus 2 C-Atomen besteht. Dies kann man auch in Einklang bringen mit Überlegungen zur Komplexbildung Zwischenschichtkation-Alkanol. Denn bei einer Fixierung der OH-Gruppe durch das Kation sollte sich die Alkylkette erst nach einem gewissen Abstand schräg stellen. Der Neigungswinkel der Alkylketten würde in diesem Fall 39,3 Grad betragen.

Ein Modell, das diesen Vorstellungen entspräche, ist das Gaucheblock-Modell. In ihm treten isolierte gauche-Bindungen in geordneten Blöcken auf. Sie sind energetisch günstig, ihre Bildung erfordert aber eine hohe Aktivierungsenergie. Ein einfaches Modell für eine derartige Struktur ist in der Abb. 23 schematisch dargestellt. Es unterscheidet sich von dem von Brindley und Ray (8) vorgeschlagenen Modell für die "above melting point"-Form durch den senkrecht stehenden Ketten-
teil.

Die Gaucheblock-Struktur verfügt über viele Hohlräume, die mit flach auf der Silicatoberfläche liegenden Alkanolmolekülen aufgefüllt sein könnten.

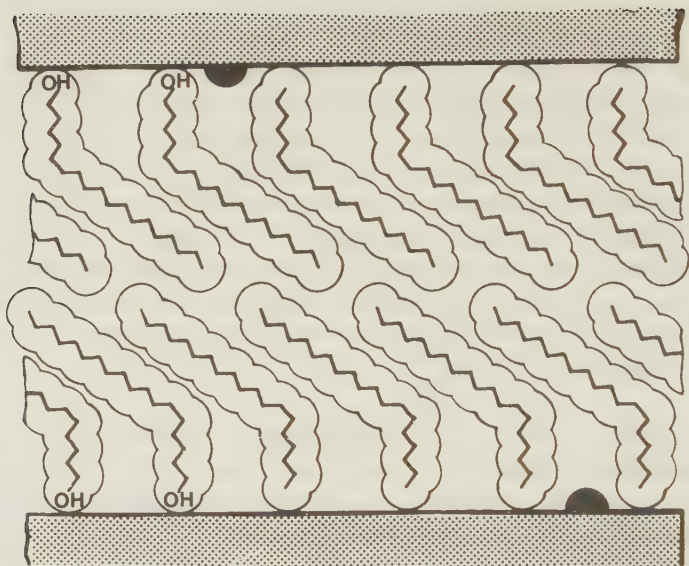


Abb. 23 Modell für die Anordnung von Alkanolmolekülen im Schichtzwischenraum in α -Phasen. (Gaucheblock-Struktur)

6. Die γ -Phasen

Wie bereits auf Seite 45 beschrieben wurde, treten mit den länger-kettigen Alkanolen, also vor allem in den n-Hexadecanol- und n-Octadecanolkomplexen bei niedriger Temperatur Phasen mit einem Schichtabstand auf, der wesentlich kleiner ist als der der β -Phasen und auch im allgemeinen kleiner ist als der der α -Phasen. Diese wurden als γ -Phasen bezeichnet. Phänomenologisch erhält man diese γ -Phasen immer dann, wenn man die Proben nach langem Tempern sehr langsam abkühlt. Durch Abschrecken auf Raumtemperatur bleibt man meistens bei β -Phasen stehen. Das Umwandlungsverhalten der Komplexe, in denen γ -Phasen auftreten, ist sehr interessant.

Insgesamt wurden bei allen n-Hexadecanol- und n-Octadecanolkomplexen von Montmorillonit aus der Grube Schwaiba mit Ausnahme des n-Octadecanolkomplexes des Cu-Montmorillonits γ -Phasen gefunden (siehe Abb. 43 bis 52). Daß in diesem einen Fall die γ -Phase nicht beobachtet wurde, könnte damit zusammenhängen, daß über den ganzen Bereich der γ -Phase hinweg β -Phasen metastabil sind und die Umwandlung kinetisch gehemmt ist. Wegen des hohen Schmelzpunktes der langkettigen Alkanole muß grundsätzlich zunächst im Existenzbereich der γ -Phase gearbeitet werden. Beim Abkühlen in überschüssigem Alkanol wandelt sich diese zuerst in eine β -Phase um. Da die γ -Phase erst bei noch niedrigerer Temperatur stabil wird, kann ihre Bildung kinetisch erschwert sein.

Der niedrigste Schichtabstand der γ -Phase (siehe Tab. 10) mit n-Hexadecanol wurde beim Cu-Montmorillonit beobachtet. Er beträgt 27,0 Å, der des entsprechenden n-Octadecanolkomplexes bei Mn-Montmorillonit 29,45 Å. Der Anstieg

$$\frac{\Delta d}{\Delta n_a} = \frac{29,45 - 27,0}{18 - 16} \quad \text{Å/C-Atom}$$

entspricht mit $1,225 \text{ \AA}$ /C-Atom fast genau senkrecht stehenden Alkylketten.

Die Absolutbeträge sind allerdings kleiner, als man für senkrecht stehende Monoschichten mit all-trans-Konformation erwartet (Δd beob. - berech. = $5,9 \text{ \AA}$ für den n-Hexadecanolkomplex und $6,0 \text{ \AA}$ für den n-Octadecanolkomplex). Die Packungsdichte errechnet sich mit $2,04$ Alkanolmolekülen pro Elementarzelle zu $22,8 \text{ \AA}^2/\text{Alkylkette}$. Dieser Wert entspricht relativ dicht gepackten Alkylketten. Es erscheint allerdings recht unwahrscheinlich, daß der Zweischichtkomplex (β -Phase) beim Abkühlen reversibel in einen Einschichtkomplex übergehen soll und umgekehrt. Ein Hinweis auf die tatsächliche Struktur könnte sich aus den Intensitäten der (001)-Interferenzen ergeben. In einem Monoschichtkomplex müßte die Elektronendichteverteilung zwischen den Silicatschichten eine völlig gleichmäßige Periodizität aufweisen und den gestreckten all-trans-Ketten entsprechen. Tatsächlich tritt aber genau in der Mitte zwischen den beiden Silicatschichten ein Minimum auf, das auch hier auf einen Zweischichtkomplex hinweist. Ein Zweischichtkomplex kann nur dann vorliegen, wenn die Alkylketten in der Mitte gefaltet sind (Abb. 24 a,b). Durch die Faltung ergibt sich eine Verkürzung des Schichtabstandes gegenüber den senkrecht stehenden Monoschichten um ca. $6 \text{ \AA}$.

Bei der Beurteilung der Elektronendichteprojektion muß man allerdings sehr vorsichtig sein. Nur in sehr guten Texturpräparaten läßt sich eine größere Zahl von (001)-Interferenzen beobachten. Die in der Abb. 25 gezeigte Fourierprojektion stammt von einem ausgezeichneten Texturpräparat, in dem bei sehr starker Überbelichtung noch die 26. bis 32. Ordnung zu erkennen war. Damit ist zu erwarten, daß das strenge Auflösungsvermögen bei einem Schichtabstand von $30 \text{ \AA}$ ca. $0,94 \text{ \AA}$ beträgt. Da die Projektion einer C-C-Bindung in der all-trans-Konformation $1,265 \text{ \AA}$ beträgt, ist man damit also nicht

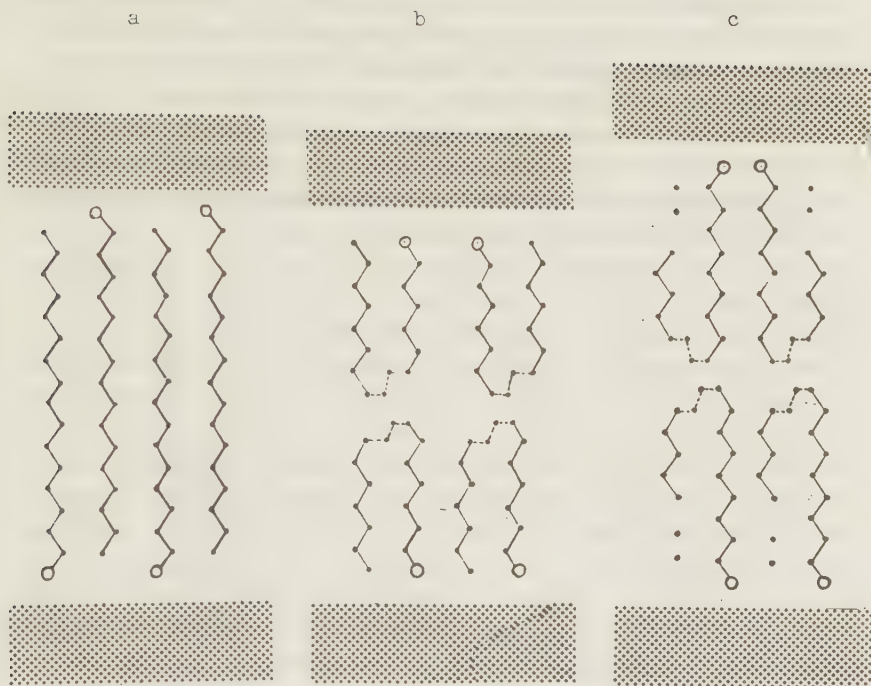


Abb. 24 Vergleich der Anordnungsmöglichkeiten für die Alkanolmoleküle in den γ -Phasen

- a all-trans-Monoschicht
- b gefaltete bimolekulare Schicht
- c gefaltete bimolekulare Schicht nach der ersten Wanderung der Faltung zum Kettenende

sehr weit über dem Auflösungsvermögen für einzelne Methylen-
gruppen. Kleine Fehler können daher leicht zu falschen Deu-
tungen führen. Man muß also das Ergebnis der Fourierprojek-

tion entsprechend vorsichtig einschätzen. Im einzelnen fällt nämlich auf, daß die Maxima, welche dem Faltungsbereich gefalteter Ketten entsprechen könnten, außerordentlich hoch sind. Es ist zwar verständlich, daß im Faltungsbereich mehrere C-Atome auf einer Höhe liegen, wie es auch in der Abb. 24 b und c angedeutet ist. Man müßte dann allerdings folgern, daß die beiden parallel laufenden zurückgefalteten Kettenteile wesentlich lockerer gepackt sind.

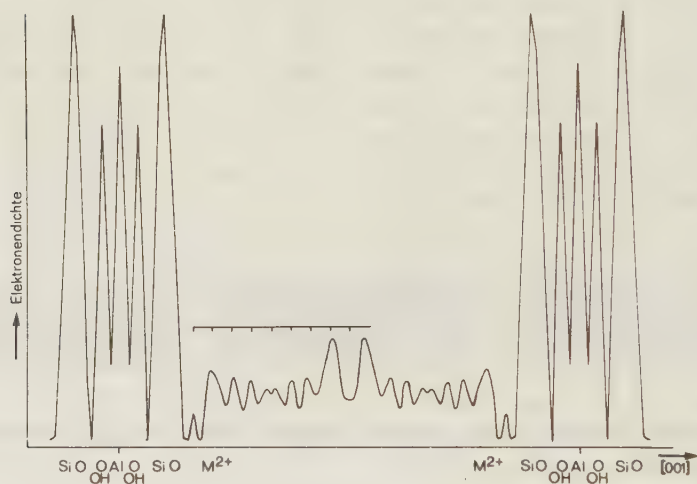


Abb. 25 Elektronendichteprojektion des n-Hexadecanolkomplexes von Mn-Montmorillonit (Schwaiba)

Wenn dieses Modell mit gefalteten Alkylketten richtig ist, dann müssen sich darauf auch die thermodynamische Theorie der Alkylkettenfaltung von Peterlin und Fischer (43) und die kinetischen Ansätze von Price (44), Lauritzen und Hoffmann (45)

anwenden lassen. Die Reversibilität spricht allerdings für die Richtigkeit des thermodynamischen Ansatzes. Aus allen diesen Ansätzen folgt gemeinsam, daß die Faltung mit steigender Temperatur an der Kette entlang wandert und die gestreckten Kettenabschnitte länger werden sollten.

Eine solche Wanderung der Faltungsstelle unter gleichzeitiger Erhöhung der Faltungsperiode wurde beim Erhitzen von kristallinem Polyäthylen experimentell von verschiedenen Arbeitskreisen beobachtet. Auch das hier mit den γ -Phasen beobachtete Verhalten stimmt damit überein: Die Dischichtstruktur mit gefalteten Ketten geht mit steigender Temperatur in eine Dischichtstruktur mit annähernd gestreckten Ketten über.

Die Aufrichtung der gefalteten Kettenteile ist mit einer Volumenzunahme verbunden. Zur Stabilisierung muß überschüssiger Alkanol in die Hohlräume aufgenommen werden. Dies kann formal in einer einzigen Stufe mit einer drastischen Umorientierung erfolgen, unter Umständen aber auch in einzelnen Stufen ablaufen. Man könnte sich vorstellen, daß sich zwischen die rückgefalteten Methylenen der Ketten und die Silicatschicht flachliegende Alkanolmoleküle einschieben. Dann müßte gleichzeitig die Faltungsstelle in der Kette zum Kettenende hin weiterwandern (Abb. 24 a). Die Einlagerung der flachliegenden Alkylketten würde zu einem Energiegewinn führen, weil sich zusätzliche H-Brückenbindungen von den neu einzubauenden alkoholischen OH-Gruppen und der Silicatschicht ausbilden könnten. Damit sollte die Volumenarbeit, also die Aufweitung des Schichtabstandes, bei weitem überkompensiert werden. Da das Gleiche in beiden gefalteten Ketten geschehen kann und sich unter Umständen auf beiden Seiten jeweils zwei Alkanolmoleküle übereinander schieben könnten, kann man insgesamt bis zu vier Stufen erwarten. Solche flach liegende Doppelschichten, wie sie in der Abb. 24 c angedeutet sind, muß man sich natürlich so vorstellen, daß auch die OH-Gruppen der zweiten Schicht noch in direkten Kontakt mit der Silicatschicht kom-

men. Die Schichten sind also so übereinander gelagert, wie dies in einer Arbeit von Lagaly und Weiß (46) bei den n-Alkylammoniumionen mit einer formalen "Dreifachschicht" angegeben wird.

Stufen sollten aber nur dann auftreten, wenn die Umwandlung immer gleichzeitig in allen Schichtzwischenräumen erfolgt. Erfolgt sie dagegen statistisch, so müßte man eine allmähliche Zunahme des Schichtabstandes beobachten. Die experimentellen Werte sprechen dafür, daß beide Arten von Umwandlungen auftreten. In einem Fall wird überhaupt keine zusätzliche Stufe gefunden und die Umwandlung erfolgt direkt in die β -Phase. In anderen Fällen findet man eine allmähliche Erhöhung des Schichtabstandes um maximal $9,2 \text{ \AA}$ bis zur sprunghaften Umwandlung in die β -Phase. Man beobachtet aber auch γ -Phasen, in denen Zwischenstufen mit einer Höhe von ca. $2,2 \text{ \AA}$ angedeutet sind.

Die Werte sind nicht sehr genau zu bestimmen, weil im Bereich der γ -Phasen die Linien verbreitert sind, und nur wenige Ordnungen der (001)-Serie beobachtet werden können.

Bei der Wanderung der Kettenfaltung zum Kettenende hin, bis schließlich die all-trans-Form erreicht ist, sollten ohne Energiedissipation nur Sprünge von etwa $1,265 \text{ \AA}$ auftreten. Nachdem aber in den β -Phasen das Kinkinkrement im Mittel wesentlich kleiner als $1,265 \text{ \AA}$ ist, weil offensichtlich Energie entlang der Kette verteilt werden kann, könnten natürlich auch hier ganzzahlige Vielfache eines kleineren Betrages auftreten. Eine flachliegende Alkylkette sollte, wenn die Methylendgruppe der gefalteten Kette direkt über einer CH_2 -Gruppe sitzt, mit einem van der Waals-Durchmesser von $3,3$ bzw. $3,8 \text{ \AA}$ in die Berechnung des Schichtabstandes eingehen unter Annahme eines elliptischen Querschnitts der Alkylkette.

Es könnte aber auch sein, daß die senkrecht stehende Kette mit ihrer Methyldengruppe zwischen zwei CH_2 -Gruppen der flachen Kette rutscht und sich so optimal anpaßt. Dann müßte man ein Inkrement deutlich unter $3 \text{ \AA}$ erwarten.

Unter Berücksichtigung dieser Überlegungen lassen sich die beobachteten Schichtabstände relativ befriedigend erklären (siehe Tab. 10). Ein Grund für die nicht besonders gute Übereinstimmung zwischen den erwarteten und den experimentellen Werten ist der, daß man für die Diskussion der experimentellen Werte immer eine sehr hohe Kooperativität der Umwandlung in allen Schichten zugrundelegt. Es gibt bisher noch keine eindeutigen Beweise, daß man das auch bei der Faltung erwarten darf.

Insgesamt gesehen erfordert eine solche Anordnung, wie sie in den γ -Phasen wahrscheinlich gegeben ist, und die stufenweise Entfaltung der Kette eine sehr hohe Ordnung der gefalteten Ketten und in der Orientierung der Kettenfaltungen. Die stufenweise Entfaltung sollte sich daher unter Umständen günstiger beobachten lassen, wenn man in kleineren Mengen kleine Alkanolmoleküle, wie Methanol oder Äthanol oder eventuell sogar Wasser miteinlagern würde. Dadurch wäre dann die Orientierung der Faltung nicht an eine so hohe Ordnung gebunden. Solche Versuche konnten aber aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt werden.

In der γ_0 -Phase sind pro Elementarzelle 2,04 Alkanolmoleküle gebunden (Mn-Octadecanol- und Cu-Hexadecanolkomplex). Bei der Wanderung der Faltung hebt sich jeweils ein Kettenende von der Silicatschicht ab, und es wird eine Grundfläche von ca. $23 \text{ \AA}^2$ für das flach eingelagerte Alkoholmolekül frei. Ein flach liegendes Alkoholmolekül beansprucht in dichter Packung ca. $78 \text{ \AA}$. Pro Elementarzelle und Schicht können in dieser Weise ca. 0,295 Moleküle aufgenommen werden. Da jeweils zwei solcher Schichten vorhanden sind, sollten in dieser Stu-

fe $2,04 + 2 \times 0,295 = 2,63$ Moleküle Alkanol gebunden sein. Analog lassen sich für andere Stufen die Alkanolgehalte berechnen.

Tab. 10 Beobachtete Schichtabstände der γ -Phasen von Montmorillonitproben aus Niederbayern (Schwaiba) (Å)

n-Hexadecanolkomplexe ($d\gamma_0 = 27$ Å)

M^{2+}	d_L beob.	$d\gamma_{\max} - d\gamma_0$	Stufenhöhe
Mn	29,8 - 30,8	3,8	1 x 3,8
Co	30,8 - 36,2	9,2	3 x 3,07
Ni	31,8 - 32,8	5,8	2 x 2,9
Cu	27,0 - 28,4	1,4	--
Zn	31,2 - 32,0	5,0	2 x 2,5

n-Octadecanolkomplexe ($d\gamma_0 = 29,45$ Å)

Mn	29,5 - 38,0	8,55	3 x 2,85
Co	42,5	13,05	4 x 3,26
Ni	32,5 - 39,0	9,55	3 x 3,18
Cu	---	---	---
Zn	29,8 - 32,0	2,55	1 x 2,55

Mit $d\gamma_{\max}$ wird der jeweils höchste beobachtete Schichtabstand vor der γ/β -Umwandlung bezeichnet.

Allgemein kann man damit folgende γ -Phasen definieren:

γ_0 : Doppelschichten von optimal gefalteten Alkylketten;
 $2,0 \pm 0,1$ Alkanolmoleküle pro Zelle; Schichtabstand
 d_{γ_0} , bisher zwei Beispiele beobachtet.

γ_1 : In einer der beiden Schichten ist die Faltung um einige Schritte zum Kettenende hin gewandert, der entstandene Hohlraum an nicht über H-Brücken an die Schicht gebundenen Kettenteilen ist durch flach liegende Alkanolmoleküle ausgefüllt;

$$2,0 + \frac{23,5}{(n_c \times 1,265 + 3) \times 3}$$

Alkanolmoleküle pro Zelle; Schichtabstand $d_{\gamma_1} = d_{\gamma_0}$
 + ca. $3,3 \text{ \AA}$; bisher fünf Beispiele beobachtet.

γ_2 : In beiden Alkanolschichten ist die Faltung jeweils um einige Schritte zum Kettenende gewandert. An jeder Schicht sind die entstandenen Hohlräume durch flach liegende Alkanolmoleküle ausgefüllt;

$$2,0 + 2 \times \frac{23,5}{(n_c \times 1,265 + 3) \times 3}$$

Alkanolmoleküle pro Zelle; Schichtabstand $d_{\gamma_2} = d_{\gamma_0}$
 + $2 \times 3,3 \text{ \AA}$; bisher ein Beispiel beobachtet.

γ_3 : In einer der beiden gefalteten Alkanolschichten ist die Faltung um eine, in der anderen um mehrere Stufen zum Kettenende hin gewandert. Die Hohlräume sind durch eine Einfach- bzw. eine Doppelschicht flach liegender Alkanolmoleküle aufgefüllt;

$$2,0 + 3 \times \frac{23,5}{(n_c \times 1,265 + 3) \times 3}$$

Alkanolmoleküle pro Zelle; Schichtabstand $d_{\gamma_3} = d_{\gamma_0}$
 + $3 \times \text{ca. } 3,3 \text{ \AA}$; bisher drei Beispiele beobachtet.

γ_4 : In beiden gefalteten Alkanolschichten ist die Faltung um jeweils mehrere Stufen zum Kettenende hin gewandert. Die Hohlräume sind jeweils durch eine Doppelschicht von flach liegenden Alkanolmolekülen ausgefüllt;

$$2,0 + 4 \times \frac{23,5}{(n_c \times 1,265 + 3) \times 3}$$

Alkanolmoleküle pro Zelle; Schichtabstand $d\gamma_4 = d\gamma_0 + 4 \times \text{ca. } 3,3 \text{ \AA}$; bisher ein Beispiel beobachtet.

Höhere γ -Stufen werden sehr unwahrscheinlich, weil dann in flach liegenden Alkanolschichten (drei und mehr Schichten) nicht mehr alle OH-Gruppen H-Brückenbindungen ausbilden könnten und Schichtabstand und absoluter Alkanolgehalt Werte annehmen, die den energetisch günstigeren α -Phasen entsprächen. In Sonderfällen, vor allem in Gegenwart passender kleinerer polarer Moleküle könnten aber auch diese höheren Stufen auftreten.

Wegen der Bedeutung, die eine solche reversible Kettenfaltung für die Physik der Hochpolymeren hat, wäre es sinnvoll, dieses Problem noch eingehender zu untersuchen. Dabei würde es sich empfehlen, Alkanole mit noch längeren Ketten in die Untersuchungen miteinzubeziehen. Es ist allerdings bisher noch nicht gesichert, ob sich Alkanole mit so langen Ketten noch ohne weiteres zwischen die Silicatschichten einführen lassen. Ein Problem ist die Kettenreinheit sehr langkettiger Alkanole. Kettenunreinheit aber kann zu einem völlig falschen Bild führen.

Die wesentliche Frage, die im Zusammenhang mit der Deutung der γ -Phasen als gefaltete bimolekulare Schichten bleibt, ist die, warum hier die Faltung schon mit Ketten von 16 bzw. 18 C-Atomen auftritt, während etwa in kristallinem Polyäthy-

len Faltungsperioden nur bis zu einer Größenordnung von 60 bis 80 Å herab, also 47 bis 63 CH_2 -Gruppen, beobachtet werden. In beiden Theorien, sowohl in der kinetischen wie in der thermodynamischen Theorie, sollte die Faltung erst von einer Mindestkettenlänge an auftreten, die wesentlich größer ist als die unserer Ketten.

Zwischen unserem Modellsystem und dem freien Polyäthylen besteht aber ein grundsätzlicher Unterschied. Im freien Polyäthylen bestehen nur von der Waals-Wechselwirkungen zwischen den betrachteten Molekülen und den Nachbarmolekülen. Als zusätzlicher Term tritt die Grenzflächenenergie auf. In unserem System überlagert sich in Richtung der Längsachse der Ketten die von der Waals-Anziehung der parallel liegenden Schichten. Zu dieser Anziehung kommt noch ein elektrostatischer Term. Da die zweiwertigen Kationen an der Silicatschicht liegen müssen, muß eine zusätzliche elektrostatische Anziehung wirksam werden. Dieses äußere Zwangsfeld sollte, wenn man es qualitativ in die beiden Theorien einsetzt, zu einer wesentlich kürzeren Faltungsperiode führen.

Wenn diese Überlegung richtig ist, dann sollte sich die Ladungsdichte des Schichtsilicates sehr stark auf die Faltungseigenschaften auswirken, da man mit zunehmender Ladungsdichte ja die elektrostatische Anziehung zwischen den Schichten erhöht. Da dieser Anziehungsterm wesentlich größer wird als die von der Waals-Anziehung, müßten mit steigender Schichtladung unter Umständen auch kürzere Ketten zur Faltung gezwungen werden. Um diese Idee zu prüfen, wurden Schichtsilicate in die Untersuchungen miteinbezogen, deren Schichtladung unter bzw. über der des Montmorillonits von Niederbayern (Grube Schwaiba) liegen (minimale Schichtladung bei Hektorit = 0,25; maximale Schichtladung bei Vermiculit = 0,66; Montmorillonit von Schwaiba = 0,30; siehe Tab. 1). Die Untersuchungen, die sich hier auf die n-Tetradecanolkomplexe beschränkten, wur-

den in gleicher Weise wie bei den bisher besprochenen Versuchen durchgeführt. Erschwerend kam hier allerdings hinzu, daß mit steigender Schichtladung die Reaktionszeiten wesentlich länger wurden, und Komplexe mit steilstehenden bimolekularen Schichten von Alkanolmolekülen sehr viel mühsamer zu erhalten waren. Experimentelle Fehler führten sofort zu Komplexen mit flachliegenden Alkanolmolekülen. Eine weitere Erschwerung trat bei diesen Versuchen dadurch auf, daß die Montmorillonite mit höherer Schichtladung zur Ausbildung uneinheitlicher Komplexe tendierten. Ob dies mit kinetischen Hemmungen oder Inhomogenitäten in der Ladungsverteilung, die sich bei höherer Schichtladung stärker geltend machen müßte, zusammenhängt, ist noch offen. Die Alterung der Präparate ist hier besonders wichtig. In manchen Fällen führten die Präparate erst nach einer Alterung über mehrere Monate hinweg zu mehr oder weniger einheitlichen Schichtabständen mit reproduzierbaren Werten.

Bei der Auswertung der Meßergebnisse stellt man fest, daß bis zu einer Schichtladung von 0,4 (Montmorillonit von Cypern) zusätzlich zur β - bzw. α -Phase keine anderen Phasen auftreten. Auch der Bereich der β/α -Umwandlung liegt im Mittel etwa bei der gleichen Temperatur. Allerdings verläuft die β/α -Umwandlung bei den Montmorillonitproben von Cypern bereits schleppender als bei Proben mit geringerer Schichtladung.

Mit weiter steigender Schichtladung erstreckt sich die β/α -Umwandlung auf einen immer größeren Temperaturbereich, der sich gleichzeitig zu höheren Temperaturwerten hin verschiebt. Bei dem n-Tetradecanolkomplex von Cu-Beidellit liegt z.B. die β/α -Umwandlung etwa 15 °C höher als die des entsprechenden Komplexes von Cu-Montmorillonit aus der Grube Schwaiba. Bei den Beidellit- und Saponitproben treten außerdem wie vermutet bei Raumtemperatur zusätzliche Phasen auf. Wegen der starken Linienverbreiterung und dem Auftreten von nur wenigen

Ordnungen der (001)-Serie bereitet die Auswertung der Röntgendiagramme hier große Schwierigkeiten. Trotzdem lassen sich mit einiger Sicherheit mehrere Aussagen machen. Beim Feidellit tritt zusätzlich zur β -Phase meist eine Phase mit etwa $42 \text{ \AA}$ auf, die spätestens bei Beginn der β/α -Umwandlung verschwindet. Da der Wert von $42 \text{ \AA}$ mit den für die α -Phase beobachteten Werten fast genau übereinstimmt, darf man annehmen, daß trotz langsamen Abkühlens die α -Phase z. T. als metastabile Phase bei Raumtemperatur erhalten bleibt.

Beim Saponit treten zusätzlich zur β -Phase meist mehrere Phasen mit kleinen Schichtabständen auf, die auch hier fast immer bei Beginn der β/α -Umwandlung verschwinden. Neben Phasen, die auf Grund ihres Schichtabstandes auf Komplexe mit flachliegenden Einfach- oder Doppelschichten hinweisen, beobachtet man bei der Mn-, Co- und Zn-Probe wieder Schichtabstände, die mit den entsprechenden α -Phasen recht gut übereinstimmen. Allerdings ließe sich der Schichtabstand von $36,8 \text{ \AA}$ bei dem n-Tetradecanolkomplex von Co-Saponit auch als γ_4 -Phase deuten, wenn man der Berechnung einen γ_0 -Wert von $24,5 \text{ \AA}$ zugrundelegt (γ_0 im Hexadecanolkomplex = $27,0 \text{ \AA}$).

Bei den Vermiculitproben wurden nur noch Komplexe mit einem Schichtabstand von $14,0 \pm 0,4 \text{ \AA}$ beobachtet. Offensichtlich ist hier die elektrostatische Anziehung zwischen den Schichten bereits so groß, daß diese sich trotz "Propping-Open"-Verfahrens nicht weiter aufweiten lassen.

Sämtliche Meßwerte sind für die einzelnen Schichtsilicate in den Tab. 11 bis 15 zusammengestellt. Die Abb. 53 bis 77 im Anhang dieser Arbeit zeigen den Verlauf des Schichtabstandes dieser Komplexe in Abhängigkeit von der Meßtemperatur.

Tab. 11 n-Tetradecanolkomplexe von Hektorit ($x + y = 0,25$)
mit β d-Zwischenschichtkationen

M^{2+}	d_L (20°C)	Bezeichnung der Phase	$t_{\beta/a}$
Mn	52,0	β	50,5
Co	49,6	β	ab 45
Ni	50,25	β	ab 45
Cu	51,4	β	47,0
Zn	52,0	β	48,0

Tab. 12 n-Tetradecanolkomplexe von Bentonit aus Wyoming
($x + y \approx 0,3$) mit β d-Zwischenschichtkationen

M^{2+}	d_L (20°C)	Bezeichnung der Phase	$t_{\beta/a}$
Mn	50,4	β	46,5
Co	50,8	β	43,5
Ni	51,0	β	40,0
Cu	49,6	β	50,5
Zn	50,2	β	45,0

Tab. 13 n-Tetradecanolkomplexe von Montmorillonit aus
Cypern ($x + y = 0,4$) mit β d-Zwischenschichtkationen

M^{2+}	d_L (20°C)	Bezeichnung der Phase	$t_{\beta/a}$
Mn	51,1	β	ab 45
Co	50,2	β	ab 40
Ni	51,1	β	ab 40
Cu	51,2	β	50,0
Zn	50,6	β	ab 44

Tab. 14 n-Tetradecanolkomplexe von Beidellit ($x + y \approx 0,48$)
mit β d-Zwischenschichtkationen

M^{2+}	d_L (20°C)	Bezeichnung der Phase	$t_{\beta/a}$
Mn	49,0	β	ab 55
	42,0	α	
Co	48,8	β	ab 60
	41,6	α	
Ni	48,4	β	ab 50
	42,0	α	
Cu	47,7	β	ab 65
Zn	42,0	α	ab 55

Tab. 15 n-Tetradecanolkomplexe von Saponit ($x + y = 0,57$)
mit 3d-Zwischenschichtkationen

M^{2+}	d_L (20°C)	Bezeichnung der Phase	$t_{B/a}$
Mn	50,0	β	53,5
	38,2	α	
Co	50,6	β	ab 50
	36,8	α (γ)	
Ni	51,2	β	ab 43
Cu	51,5	β	ab 52
Zn	49,8	β	55,0
	38,3	α	

Die Versuche mit höher geladenen Schichtsilicaten haben damit nicht eindeutig das erwartete Ergebnis gebracht. Eindeutige γ -Phasen konnten überhaupt nicht nachgewiesen werden. Die eventuell mögliche höhere γ -Phase im n-Tetradecanolkomplex von Co-Saponit ist in ihrer Deutung nicht gesichert. Trotzdem liegt in diesen Ergebnissen mit den höher geladenen Schichtsilicaten ein besonderes Problem. Man wundert sich nämlich, daß hier die α -Phase auch bei langer Lagerung bei Raumtemperatur fortbestehen soll, während in allen anderen Fällen sich bei Raumtemperatur die α -Phase wieder quantitativ in die β -Phase zurückverwandelt. Warum die Umwandlung hier bei einem Gemenge β/α stehen bleiben soll, ist unsicher. Es könnte auch sein, daß hier z.T. Phasen vorliegen, wie sie S. Fitz (47) in seiner Doktorarbeit an Alkanolkomplexen von n-Alkylammonium-Beidellit gefunden hat (δ -Phasen). Es ist aber auch möglich, daß hier eine uneinheitliche Schichtladung zum Tragen kommt, und daß es sich bei diesen scheinba-

ren α -Phasen um echte γ -Phasen handelt. Nimmt man an, daß innerhalb ein und desselben Kristalls sich in einzelnen Schichtzwischenräumen die γ -Phase, in anderen die β -Phase ausbildet, dann würde bei einer statistischen Frequenzfolge der unterschiedlichen Anordnungen der Röntgenstrahl mitteln. Wenn der γ -Anteil überwiegt, müßte ein Schichtabstand resultieren, der in der Nähe des normalen Wertes für eine γ -Phase liegt, aber wegen des Anteils an β -Phase erhöht ist.

7. Hystereseeerscheinungen - Modelle für Kurzzeitinformations- speicherung in Lipidschichten von Membranen

Komplexe langkettiger n-Alkanole mit Montmorillonit können als Modellsysteme für biologische Membranen dienen. In ihnen bilden die langen Alkylketten bimolekulare Schichten, die der Lipiddoppelschicht biologischer Membranen im einfachsten Membranmodell entsprechen. In verschiedenen Untersuchungen, unter anderem auch denen dieser Arbeit, konnte gezeigt werden, daß die bimolekularen Schichten langkettiger Verbindungen eine Reihe von reversiblen Phasenumwandlungen eingehen. Dabei spielt die Art der organischen Moleküle, die diese Doppelschichten bilden, keine entscheidende Rolle. Es kommt nur auf die Kettenlänge und die Zusammensetzung verschiedener Kettenlängen an. Zum anderen ist der Einfluß der Matrix auch nur sekundärer Natur. Grundsätzlich tritt unabhängig von der Matrix im Prinzip immer das gleiche Verhalten auf.

Vorgänge in diesen Modellsystemen sollten daher auch auf biologische Membranen übertragbar sein. Bei den biologischen Membranen kann man aber so geringfügige Dickenänderungen, wie sie etwa bei den β -Umwandlungen im vorliegenden Fall auftreten, mit den bisher zur Verfügung stehenden Mitteln nicht mehr sicher nachweisen. Eine Phasenumwandlung, die etwa der Schichtabstandsänderung unserer β/a -Umwandlung entspricht, ist in den letzten Jahren in vielen biologischen Membranen nachgewiesen worden.

Die Phasenumwandlungen β_i/β_{i+1} , β_ω/a_1 , a_1/a_i sind grundsätzlich reversibel. Zum Teil treten aber gerade beim Abkühlen starke Verzögerungen in den Rückumwandlungen auf. Diese Verzögerungen können reproduzierbar sein oder sehr stark von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängen. Reversible Hystereseer-

scheinungen bedeuten im Endeffekt eine Speicherung von Entropie. Damit handelt es sich um eine echte Information, die im System gespeichert wird. Je nach der Rückumwandlungsgeschwindigkeit hat man hier eine unterschiedlich lange Informationsspeicherung vorliegen. Die Umwandlungen sind, soweit bisher beobachtet wurde, auch in extremen Fällen innerhalb von 24 Stunden beendet, so daß diese Hystereseerscheinungen nur für kurzzeitige Informationsspeicherung in Frage kommen.

Man kann sich mehrere Möglichkeiten für das Auftreten von Hysteresen vorstellen. Die eine ist die β/α -Umwandlung bzw. die Rückumwandlung α/β , eine andere wären Umwandlungen im Bereich der β -Phasen, die natürlich mit sehr viel geringeren Änderungen verbunden sind, und schließlich kommen auch γ/β - bzw. β/γ -Umwandlungen in Frage.

Zu Beginn der Untersuchungen wurde nur grundsätzlich geprüft, ob die Messungen reversibel sind. Auf das Herausarbeiten von Hystereseerscheinungen wurde zunächst kein besonderer Wert gelegt. Nur eine Hystereseerscheinung im umgekehrten Sinne, nämlich raschere Umwandlung beim Aufheizen und Umwandlung bei höherer Temperatur beim Abkühlen, wurde als Charakteristikum für inhomogene Präparate, die mit einer flüchtigen Komponente verunreinigt waren, angesehen.

Wegen der Bedeutung, die eine solche Möglichkeit zur Informationsspeicherung in den Lipidschichten von Membranen in der Biologie besitzen könnte, wurden aber im Laufe der Arbeit beobachtete Hystereseerscheinungen etwas eingehender untersucht, um festzustellen, inwiefern sie tatsächlich reproduzierbar sind. Dazu wurden vor allem die n-Octadecanolkomplexe des Zn verwendet. Um zu untersuchen, wie stark sich hier die Matrix auswirkt, wurden Montmorillonite unterschiedlicher Ladungsdichte eingesetzt, die bei anderen Untersuchungen z.T. nicht eingesetzt worden waren.

Als Montmorillonite wurden Proben von Niederbayern (Grube Schwaiba), Cypern und Mississippi verwendet und diese in die Zn-Form übergeführt. Die Messungen des Schichtabstandes ihrer n-Octadecanolkomplexe als Funktion der Meßtemperatur sind in den Abb. 25, 26, 27 wiedergegeben. Bei dem n-Octadecanolkomplex des Zn-Montmorillonits (Montmorillonit von Mississippi) ist die Hysterese besonders ausgeprägt und gut reproduzierbar. Beim Aufheizen des Präparates erfolgt die Umwandlung der B- in die α -Phase bei 79°C , beim Abkühlen die Rückumwandlung in die B-Phase dagegen erst bei 71°C . Zwischen den beiden Umwandlungen (Aufheizen - Abkühlen) liegt also eine Temperaturdifferenz von 8°C . Bei der Untersuchung der Probe am Zählrohr wurde darauf geachtet, daß alle Messungen in gleichen Abständen von jeweils 10 min. durchgeführt wurden. Bei einer zwei Tage später erfolgten Untersuchung des gleichen Präparates konnten die Hysteresen der B/ α -Umwandlungen exakt reproduziert werden.

Aus dem unterschiedlichen Verhalten der verschiedenen Zn-Montmorillonite kann man schließen, daß die Homogenität oder Heterogenität in der Ladungsverteilung eine wesentliche Rolle spielt, die Matrix also doch einen gewissen Einfluß ausübt.

Ein zweiter Fall der Hysterese, der sich bei einer anderen Struktur ergibt, ist der der γ /B-Umwandlung. Hier hat man bei Raumtemperatur zunächst als stabile Form die γ -Phase, die beim Aufheizen dann in eine B_1 -Phase übergeht, die ihrerseits beim Abkühlen sich in weitere B-Phasen umwandelt, deren Schichtabstand sich einer Anordnung mit nahezu all-trans-Konformation nähert. Die Rückumwandlung von hier in die γ -Phase erfolgt dann sehr langsam. In diesem Fall führt eine sehr rasche Abkühlung unter den Umwandlungspunkt zu einer langen Lebensdauer des metastabilen Zustandes. Eine derartige Hysterese wurde beim n-Octadecanolkomplex von Co-Montmorillonit (Schwaiba) gefunden. Die Abb. 7 auf Seite 45 zeigt den Schichtabstand dieses Komplexes in Abhängigkeit von der Meßtemperatur.

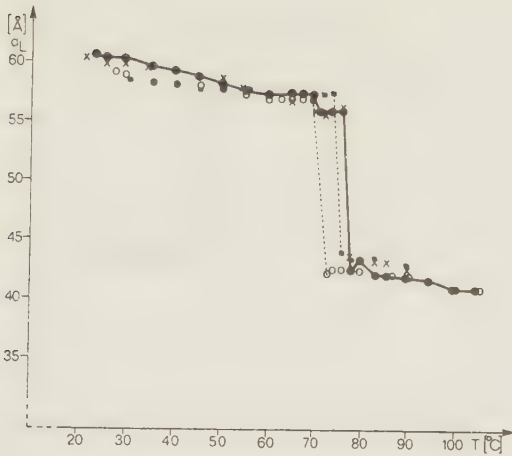


Abb. 25 Schichtabstand des n-Octadecanolkomplexes von Zn-Montmorillonit aus Niederbayern (Schwaiba) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

- 1. Aufheizen
- 1. Abkühlen (vor jeder Messung ca. 5 bis 10 min. bei der Meßtemperatur gehalten)
- × 2. Aufheizen
- 2. Abkühlen (vor jeder Messung ca. 5 bis 10 min. bei der Meßtemperatur gehalten)

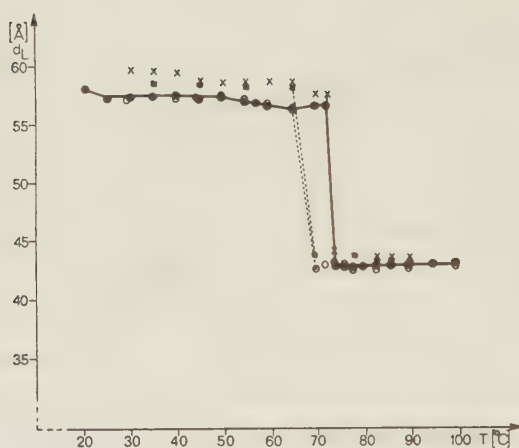


Abb. 26 Schichtabstand des n-Octadecanolkomplexes von Zn-Montmorillonit aus Cypern in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

- 1. Aufheizen
- 1. Abkühlen (vor jeder Messung ca. 5 bis 10 min. bei der Meßtemperatur gehalten)
- × 2. Aufheizen
- 2. Abkühlen (vor jeder Messung ca. 5 bis 10 min. bei der Meßtemperatur gehalten)

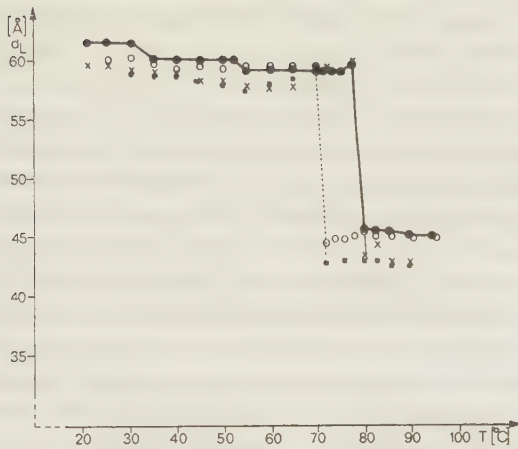


Abb. 27 Schichtabstand des n-Octadecanolkomplexes von Zn-Montmorillonit aus Mississippi in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

- 1. Aufheizen
- 1. Abkühlen (vor jeder Messung genau 10 min.
bei der Meßtemperatur gehalten)
- x 2. Aufheizen
- 2. Abkühlen (vor jeder Messung genau 10 min.
bei der Meßtemperatur gehalten)

Allgemein läßt sich noch sagen, daß Hystereseerscheinungen deutlicher auftreten, wenn leicht verunreinigte Stoffe mit nicht ganz einheitlicher Kettenlänge zur Darstellung der Komplexe verwendet werden.

Ähnliche Hystereseerscheinungen wie die hier beobachteten können auch bei anderen kooperativen Umwandlungen auftreten, z.B. im Ferromagnetismus. Ihr Zustandekommen wird allgemein durch unterschiedliche Keimbildungs- und Phasenwachstumsgeschwindigkeit in beiden Richtungen zu deuten versucht. Katchalsky hat in einer Reihe von Arbeiten auf die mögliche Bedeutung von Hystereseerscheinungen in biologischen Systemen für die Informationsspeicherung hingewiesen. Danach könnten biologische Membranen mit hysteretischen Phasenumwandlungen als Informationsspeicher dienen. Wegen der Möglichkeit, die gespeicherte Information wieder zu löschen und den Speicher damit zu regenerieren, erscheinen Membranen besonders als Kurzzeitspeicherelemente geeignet.

Eine besondere Bedeutung würde ein derartiges Prinzip der kurzlebigen Informationsspeicherung von Membranmodellen gewinnen, wenn man die Hypothese von Träuble hinzunimmt. Für den nichtspezifischen Stofftransport durch Membranen hatte Träuble (48) postuliert, daß Konformationsfehler in der Kette von Art der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen und nachgewiesenen Kinken an der Kette entlang laufen und als unspezifische Carrier wirken können. Bei der β/α -Umwandlung steigt die Kinkenkonzentration sprunghaft an. Die Informationsspeicherung bei der Hysterese würde hier also praktisch bedeuten, daß die Carrierkonzentration erhöht ist, daß also eine erhöhte Permeation vorliegt, solange die Kurzzeitinformation haftet. Mit dem Verschwinden der Information müßte die Permeabilität wieder drastisch absinken. Die in der vorliegenden Arbeit an einem einfachen Modellsystem nachgewiesene Hysterese zeigt damit eine Möglichkeit auf, wie eine Kurzzeitinformation über eine erhöhte Stoffzufuhr und eine dadurch ausgelöste Synthese in eine permanente Information umgesetzt werden könnte.

8. Phasendiagramm

Eine Durchsicht der Literatur über Alkanolkomplexe von Montmorillonit liefert ein etwas verwirrendes Bild. In den ersten Arbeiten von MacEwan wurden mit Methanol und Äthanol Schichtaufweitungen zwischen 7,5 und 8,5 Å (15) beobachtet. Von n-Propanol aufwärts wurde dagegen nur mehr eine Aufweitung um 4 Å gefunden. Daraus mußte man im Falle von Methanol und Äthanol auf bimolekulare Schichten, im Fall der höheren Alkanole auf flachliegende Monoschichten schließen. Ähnliche Ergebnisse wurden in der Folgezeit von vielen anderen Autoren berichtet. Bissata, Johns und Cheng (17) haben dann gezeigt, daß die Art der Zwischenschichtkationen einen starken Einfluß ausübt, und mit Äthanol sowohl Mono- als auch Dischichten erhalten werden können. Brindley hat darauf hingewiesen, daß man durch das "Propping-Open"-Verfahren auch mit längerkettigen Alkanolen Komplexe erhalten kann, in denen die Ketten senkrecht stehen (8). Der absolute Alkanolgehalt unterscheidet sich für die verschiedenen Anordnungen der Alkanolmoleküle stark. Phasengrenzen für die einzelnen Anordnungen sind aber bis heute nicht festgelegt.

Der Erfolg der "Propping-Open"-Methode weist darauf hin, daß für die Bildung von Komplexen mit höheren Alkanolgehalten entscheidend ist, bestehende kinetische Hemmungen zu überwinden. Damit ergibt sich natürlich, daß die Ermittlung eines Phasendiagramms mit großen Schwierigkeiten verbunden ist.

Die kinetischen Hemmungen sollten kleiner werden, wenn man nach dem "Propping-Open"-Verfahren hergestellte Alkanolkomplexe mit maximalen Alkanolgehalt mit Lösungen ins Gleichgewicht setzt, in denen die Alkanolaktivität kontinuierlich erniedrigt werden kann. Phasen mit niedrigen Alkanolgehalten, die einen niedrigeren Schichtabstand haben sollten, könnten sich dabei ohne nennenswerte kinetische Hemmungen einstellen.

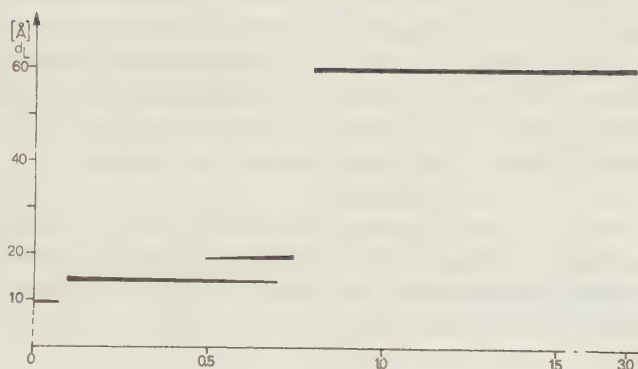
Eine andere Möglichkeit zur Darstellung von Phasen mit niedrigen Alkanolgehalten geht davon aus, daß man zunächst den Octadecanolkomplex des betreffenden Schichtsilicates herstellt und diesen dann mit einer entsprechenden Menge einer Lösung des einzulagernden höheren n-Alkanols versetzt. Bei diesem Verfahren sollte der langkettige Alkanol gleichmäßig verteilt in den Schichtzwischenraum aufgenommen werden, ohne daß dabei größere kinetische Hemmungen auftreten. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels und des relativ flüchtigen n-Octanols sollten Phasen mit den gewünschten Konzentrationen an langkettigem Alkanol vorliegen.

Zur Darstellung von n-Octadecanolkomplexen des Zn-Montmorillonits (Grube Schwaiba) mit n-Octadecanol im Unterschub wurde jeweils 1 g eines gut zentrifugierten, nur wenig überschüssigen Octanol enthaltenden n-Octanolkomplexes (1 g Octanolkomplex $\hat{=}$ ca. 0,35 g Montmorillonit $\hat{=}$ ca. 1 mmol Montmorillonit) mit einer bestimmten Menge einer 0,1 molaren Lösung von n-Octadecanol in Aceton versetzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur (Deckel des Gläschens leicht geöffnet bzw. durch Nadeleinstiche porös gemacht) wurde die Probe gut verrieben und zunächst verschlossen 24 Stunden bei 70 °C getempert. Dann wurde die Probe im geöffneten Gläschen bei 70 °C etwa 3 Wochen lang getempert, um den n-Octanol vollständig zu verdampfen. Anschließend wurde die Probe langsam abgekühlt und verschlossen aufbewahrt.

Die Abb. 28 zeigt ein vereinfachtes Phasendiagramm für das System n-Octadecanol/Zn-Montmorillonit (Schwaiba). Die einzelnen Phasen wurden dazu nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellt.

Der bei 130 °C getrocknete Zn-Montmorillonit mit einem Schichtabstand von 9,8 Å bildet bereits bei einem sehr kleinen Angebot an n-Octadecanol mit diesem einen Komplex, in welchem die

d-Werte nach Abdampfen des Acetons
aus dem Gleichgewichtskörper



Mole $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ / Mol Montmorillonit

Abb. 28 Auftretende Phasen im System Zn-Montmorillonit (Schwaiba)/n-Octadecanol in Abhängigkeit von der Menge angebotenen n-Octadecanols in Mol pro Mol Montmorillonit

Alkanolmoleküle mit ihrer Längsachse parallel zu den Silicatschichten angeordnet sind. Der Schichtabstand von ca. $14,4 \text{ \AA}$ spricht dafür, daß die Ebene der Kohlenstoffatome der Alkylkette senkrecht zur Silicatschicht orientiert ist. Ein Übergang zu einer Phase, in der die C-Atomebene parallel zur Silicatschicht angeordnet ist, konnte auch bei höheren Alkanolgehalten nicht festgestellt werden. Ab einem Angebot von etwa 0,5 Molen n-Octadecanol pro Mol Montmorillonit existiert zusätzlich eine zweite Phase mit einer Doppelschicht flachliegender Alkanolmoleküle ($19,4 \pm 0,2 \text{ \AA}$). Aus den Intensitäten der (001)-Reflexe kann man erkennen, daß sich mit zunehmenden Angebot an n-Octadecanol bevorzugt der Doppelschichtkomplex

bildet. Bei einem Angebot von etwa 0,8 Mol n-Octadecanol pro Mol Montmorillonit verschwindet diese Phase, und man findet eine neue Phase von ca. 60 Å. Diese Phase kann als β_0 -Phase bezeichnet werden. Hier sind die Alkylketten in all-trans-Form, senkrecht zur Silicatschicht und in einer Doppelschicht angeordnet. Auch bei weiter steigendem Angebot an n-Octadecanol bleibt diese Phase ohne Veränderung stabil.

Geht man zu höheren Temperaturen über, dann erhält man anstelle der β_0 -Phase entsprechende β_1 - oder α -Phasen. Die alkanolarmen Komplexe mit flachliegenden Monoschichten sind bis zu relativ hohen Temperaturen hinauf stabil.

9. Oleylalkoholkomplexe

Da in der vorliegenden Arbeit unter anderem versucht werden sollte, ob sich die katalytische Wirkung von Montmorillonit zur Dimerisierung ungesättigter Fettsäuren unter Beachtung der Unterschiede in der Komplexbildung auch auf ungesättigte Alkanole übertragen läßt, war es notwendig, auch Alkenolkomplexe zu untersuchen. In der Literatur liegen aus unserem Arbeitskreis (49) hierzu bereits Ergebnisse vor, hauptsächlich in Hinblick auf die Verwendung solcher Komplexe als Membranmodelle. In diesem Fall wurden allerdings auch langkettige organische Kationen eingebaut. Es war daher zu prüfen, ob ungesättigte Alkohole Montmorillonitkomplexe bilden, wenn als Zwischenschichtkationen anorganische Ionen eingelagert sind.

Als Modellsystem wurde hier 9-cis-Octadecen-1-ol (Oleylalkohol) als leicht zugänglicher cis-ungesättigter Alkohol ausgewählt. Die cis-Konformation sollte normalerweise eine parallele Anordnung der Ketten in steil stehenden bimolekularen Schichten stark stören, es sei denn eine kinkenähnliche (cist-g)-Konformation wird eingebaut. Im letzten Fall könnte wieder eine sehr gute parallele Ordnung erreicht werden (50).

In der Tab. 16 sind die Schichtabstände einiger Montmorillonite (Grube Schwaiba) mit anorganischen Zwischenschichtkationen unter Wasser, getrocknet und nach Quellung unter Oleylalkohol zusammengestellt.

Aus den Schichtabständen der unter Oleylalkohol gequollenen Proben geht hervor, daß es sich dabei um Komplexe mit relativ steil stehenden Ketten handeln muß. Die Werte liegen nur um 2 bis 3 Å niedriger als die bei den n-Octadecanolkomplexen in der α -Phase beobachteten Schichtabstände. Man könnte sich deshalb vorstellen, daß hier ebenfalls eine Art von Gauche-Block-Struktur vorliegt, die allerdings nicht durch gauche-Bindungen,

sondern durch die cis-Doppelbindung in der Mitte der Kette hervorgerufen wird.

Tab. 16 Schichtabstände einiger Montmorillonite (Grube Schwaiba) in getrocknetem Zustand und nach Quellung unter Wasser bzw. nach der Komplexbildung mit Oleylalkohol

	d [Å] 130°C getr.	d [Å] unter H ₂ O	d [Å] unter Oleylalk.
Li-Montmorillonit	9,71	20,2	40,8
Ni-Montmorillonit	9,82	19,6	41,6
Zn-Montmorillonit	9,80	19,6	41,6

Mit diesem Ergebnis für die Schichtabstände der Oleylalkoholkomplexe wird auch verständlich, warum Li-Montmorillonit, der bei der Dimerisierung ungesättigter Fettsäuren als aktivster Katalysator gilt, gegenüber Oleylalkohol praktisch keine katalytische Wirkung zeigen soll. Bei einer Anordnung der Alkenolmoleküle, wie man sie auf Grund des Schichtabstandes postulieren muß, ist die Doppelbindung, die ja zwischen C-Atom 9 und 10 liegt, sehr weit von der Silicatschicht entfernt. Eine Aktivierung der Doppelbindung durch die Silicatschicht, die für die Wirksamkeit des Montmorillonits als Katalysator verantwortlich sein könnte, scheint damit ausgeschlossen.

Eine katalytische Wirkung sollte nach diesen Überlegungen nur zu erwarten sein, wenn man durch die Einführung geeigneter Kationen dafür sorgt, daß eine Struktur mit steil stehenden Molekülen nicht mehr erreicht werden kann; mit flach liegenden Alkoholmolekülen müßte dann die Doppelbindung sehr nahe an die Silicatschicht zu liegen kommen. Wir vermuteten, daß dafür organische Zwischenschichtkationen in Frage kommen, die eine sehr kleine Solvatationsenergie haben und selbst keine

langen Alkylreste besitzen. Als solche Kationen wurden unter anderen gewählt: Tetramethylammonium-, Tetraäthylammonium-, Tetraäthylammonium-, Tetramethyläthylendiammonium-, Benzyltrimethylammonium-, Tetramethylphosphoniumion.

Zur experimentellen Prüfung wurde versucht, mit derartigen Zwischenschichtkationen Oleylalkoholkomplexe herzustellen. In der Tab. 17 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Tab. 17 Schichtabstände von Montmorilloniten (Grube Traich bzw. Schwaiba) in getrocknetem Zustand und nach Quellung unter Wasser bzw. nach der Komplexbildung mit Oleylalkohol (in Å)

	d (110 °C)	d unter H ₂ O	d unter Oleylalk.
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Montm. (Traich)	13,9	14,25	14,0
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ -Montm. (Traich)	14,1	14,1	14,1
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ -Montm. (Traich)	14,1	14,7	14,2
Chlorcholinium-Montmor. (Traich)	13,6	14,7	13,9
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3-$ Montmorillonit (Schwaiba)	14,1	15,2	14,1
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3-$ Montmorillonit (Schwaiba)	13,6	14,3	14,7

Wie die Schichtabstände zeigen, verhindert der Einbau solcher organischer Kationen in den Schichtzwischenraum tatsächlich Strukturen, in welchen die Moleküle senkrecht oder ähnlich wie in Gauche-Block-Strukturen angeordnet sind.

Im weiteren Verlauf der Arbeit sollte nun geprüft werden, ob bei Verwendung derartiger Montmorillonite (Tab. 17) eine katalytische Wirkung auf Oleylalkohol festzustellen ist. Ein positives Ergebnis könnte als Beweis für die Richtigkeit unserer Vermutung gewertet werden, daß die Wirksamkeit von Montmorillonit als Katalysator wenigstens teilweise mit der Aktivierung der Doppelbindung zusammenhängt.

10. Fettsäurekomplexe

Montmorillonit besitzt, wie bereits erwähnt, eine hohe katalytische Aktivität gegenüber ungesättigten Fettsäuren. Wenn nun die im letzten Kapitel diskutierte Vorstellung über die Wirksamkeit des Katalysators infolge einer Aktivierung der Doppelbindung stimmt, sollten langkettige ungesättigte Säuren mit Montmorillonit Komplexe bilden, in denen die organischen Moleküle mit ihrer Längsachse flach auf der Silicatschicht liegen. Bei einer solchen Anordnung sollte dann die Doppelbindung in unmittelbare Nähe der Silicatschicht kommen, so daß eine Aktivierung möglich wird.

Um diese Annahmen experimentell zu stützen, wurden mit verschiedenen Montmorilloniten Ölsäurekomplexe dargestellt und mit den entsprechenden Oleylalkoholkomplexen verglichen. Anstelle von Ölsäure wurde auch mit Tallölfettsäure gearbeitet, da dieses Säuregemisch in der Industrie in großen Mengen dimmerisiert wird.

Wie aus der Tab. 18 zu entnehmen ist, bildet Li-Montmorillonit erwartungsgemäß mit Ölsäure Komplexe, in denen auf Grund des kleinen Schichtabstandes (13,6 - 14,1 Å) die organischen Moleküle flach in einer Monoschicht zwischen den Silicatschichten liegen müssen. Auch mit Tallölfettsäure wurden unabhängig vom Zwischenschichtkation ausschließlich Komplexe mit niedrigem Schichtabstand gefunden (siehe Tab. 18, 2.). Auch diese Versuchsreihe spricht also nicht gegen die Vorstellung, daß die katalytische Wirkung mit einer Aktivierung der Doppelbindung zusammenhängt.

Nur über den Umweg, zunächst einen n-Octanolkomplex herzustellen und diesen dann mit Ölsäure zu behandeln, kann man Komplexe mit relativ hohen Schichtabständen darstellen (Tab. 18, 3.) Ihre Schichtabstände entsprechen in etwa denen der Oleyl-

Tab. 18 Reaktionsbedingungen der Komplexbildung von Ölsäure bzw. Tallölfettsäure mit verschiedenen Montmorilloniten und ermittelte Schichtabstände (Å)

1. Ölsäurekomplexe

Ausgangssilicat	Darstellungs- bedingungen	Schicht- abstand
a. Li-Montmorillonit (Schwaiba)	65°C/18 h	14,10
b. Li-Montmorillonit (Schwaiba)	90°C/ 7 h	13,90
c. Li-Montmorillonit (Schwaiba)	110°C/14 h	13,60
d. Li-Montmorillonit (Schwaiba)	130°C/72 h	13,60

2. Tallölfettsäurekomplexe

a. Li-Montmorillonit (Schwaiba)	130°C/8 Tage	14,10
b. Co-Montmorillonit "	"	"
c. Ni-Montmorillonit "	"	"
d. Zn-Montmorillonit "	"	"
e. Ca-Montmorillonit "	"	"
f. $(CH_3)_4N^+$ Montm. (Traich) 0,08	110°C/6 Tage	13,90
g. " " " 0,16	"	13,90
h. " " " 0,24	"	13,90
i. $(C_2H_5)_4N^+$ " "	"	13,95
j. $(C_4H_9)_4N^+$ " "	"	14,10
k. Chlorcholinium- " "	"	13,80
l. $(CH_3)_3N^+-CH_2-N^+(CH_3)_3-$ Montm. (Schwaiba)	100°C/3 Tage	13,60
m. $(CH_3)_3N^+-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_3-$ Montm. (Schwaiba)	"	13,85

3. Ölsäurekomplexe nach dem "Propping-Open"-Verfahren

a. Li-Montm./n-Oktadecanolkomplex	65°C/18 h	42,90
b. Li-Montm./n-Octadecanolkomplex	70°C/96 h	37,90
c. Li-Montm./n-Octadecanolkomplex	130°C/96 h	38,00

alkoholkomplexe von Montmorillonit mit Li, Ni oder Zn als Zwischenschichtkation, so daß die dort diskutierte Struktur auch hier vorliegen könnte.

Zum Vergleich wurden nach diesem "Propping-Open"-Prinzip auch Komplexe langkettiger gesättigter n-Carbonsäuren mit Li-Montmorillonit dargestellt und temperaturabhängig untersucht. Solche Untersuchungen hat an einigen Montmorilloniten bereits Brindley durchgeführt. In der Tab. 19 sind die Schichtabstände der einzelnen Komplexe bei 25 °C und 100 °C zusammengestellt.

Wie man sieht, konnte im Meßbereich von 25 - 100 °C keine Temperaturabhängigkeit festgestellt werden. Nur beim Myristinsäurekomplex tritt ab 95 °C eine zweite Phase mit 33,3 Å auf. In Klammern sind Werte von Brindley (11) zum Vergleich aufgeführt. Die Übereinstimmung ist nicht gut und eine einfache Deutung dafür läßt sich nicht geben.

Es könnte sein, daß in den Säurekomplexen Umwandlungen erst bei Temperaturen über 100 °C auftreten. Da aber aus technischen Gründen eine röntgenographische Untersuchung der Komplexe über 120 °C in unserem Apparat bisher nicht möglich ist, konnte diese Frage nicht weiter geprüft werden. Einen Anhaltspunkt für das Auftreten weiterer Phasen bei sehr hohen Temperaturen liefert der Myristinsäurekomplex, bei dem ab 95 °C neben einer Phase von 39,2 Å eine zusätzliche Phase mit niedrigerem Schichtabstand (33,3 Å) zu finden war.

Tab. 19 Schichtabstände in Å von Carbonsäurekomplexen mit Li-Montmorillonit (Schwaiba)

	25 °C	100 °C
$C_{18}H_{36}O_2$	49,0	49,0 (39,3)
$C_{16}H_{32}O_2$	43,4	43,4 (36,7)
$C_{14}H_{28}O_2$	39,2	39,2 33,3 (33,1)

D. Katalytische Reaktionen

Wie im bisherigen Teil der Arbeit beschrieben wurde, bilden Alkanole mit Montmorilloniten Komplexe mit senkrecht zur Silicatschicht stehenden Alkylketten. In solchen Komplexen darf man im Falle von Alkenolen keine Aktivierung der Doppelbindung erwarten. Auch der Li-Montmorillonit, der als aktivster Katalysator bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren gilt, bildet mit Oleylalkohol Komplexe mit nahezu senkrecht angeordneten Ketten (siehe Tab. 16). Durch die Auswahl geeigneter Zwischenschichtkationen ist es aber möglich, Komplexe mit flachliegenden Alkenolmolekülen herzustellen. Eine Reihe derartiger Kationen ist in der Tab. 17 zusammengestellt. Aus der Höhe des Schichtzwischenraumes von ca. 4,5 Å bei Oleylalkoholkomplexen von Montmorillonit mit solchen Zwischenschichtkationen kann man schließen, daß hier die Doppelbindung in unmittelbare Nähe der Silicatschicht kommen kann. Unter diesen Gesichtspunkten ausgewählte Montmorillonite wurden im Folgenden für die katalytischen Reaktionen eingesetzt.

1. Festlegung der experimentellen Bedingungen

Über die Umsetzung von Oleylalkohol mit Montmorillonit ist bisher nur sehr wenig bekannt. Deshalb mußten zunächst die experimentellen Bedingungen festgelegt werden, unter denen Reaktionen stattfinden. Aus der Literatur (1,2,3,4,) war bekannt, daß Ölsäure bei Temperaturen zwischen 180 und 260 °C und einer Reaktionsdauer von mehreren Stunden dimerisiert werden kann. Wir wählten deshalb für unsere Versuche verschiedene Temperaturen im Bereich von 180 - 260 °C und variierten die Zeit von 10 - 72 Stunden. Um festzustellen, ob unter diesen Bedingungen auch ohne Katalysatorzusatz Veränderungen am Oleylalkohol auftreten, wurde dieser bei 240 °C 72 Stunden lang erhitzt. Dabei stellte sich heraus, daß allein

durch Erhitzen keinerlei Veränderungen auftreten. Reaktionen sind daher nur dem Vorhandensein von Montmorillonit als heterogenem Katalysator zuzuschreiben.

1.1. Temperaturabhängigkeit

In der Abb. 29 ist die Temperaturabhängigkeit der Kennzahlen von Produkten einer Versuchsreihe mit Tetramethylammonium-Montmorillonit dargestellt. Den Zahlen liegt eine Versuchsdauer von 48 Stunden zugrunde. Deutlich lassen sich zwei verschiedene Bereiche erkennen: ein Bereich unter 220 °C und einer über 220 °C.

Bis 220 °C ändert sich die Jodzahl (JZ), die Hydroxylzahl (OHZ), die Viskosität und das mittlere Molekulargewicht ($\bar{M}$) nur geringfügig. Über 220 °C erfolgt ein steiler Anstieg der JZ, der Viskosität und von $\bar{M}$ bei gleichzeitigem starken Absinken der OHZ. Im Bereich von 240 - 260 °C bleiben die einzelnen Werte wieder relativ konstant.

1.2. Zeitabhängigkeit

In der Abb. 30 ist die Zeitabhängigkeit der Kennzahlen von Versuchen im oberen Temperaturbereich bei 240°C dargestellt. Es fällt auf, daß die JZ, die Viskosität und $\bar{M}$ bis zu einer Reaktionsdauer von 60 Stunden beinahe kontinuierlich zunehmen, während die OHZ in diesem Bereich ständig abnimmt und dabei fast auf Null absinkt.

Bei Versuchen mit noch längeren Reaktionszeiten waren die Kennzahlen nicht reproduzierbar oder fielen stark aus der Reihe. Auf eine Diskussion dieser Ergebnisse wird deshalb verzichtet.

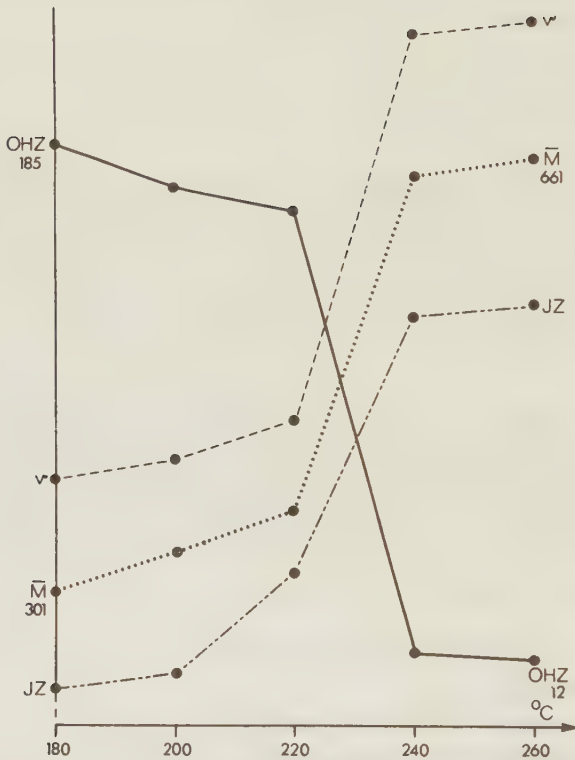


Abb. 29 Temperaturabhängigkeit der Kennzahlen von Produkten einer Versuchsreihe mit Tetramethylammonium-Montmorillonit (Reaktionsdauer = 48 Stunden)

OHZ = OH-Zahl
JZ = Jodzahl
 $\bar{M}$ = mittleres Molekulargewicht
 v = Viskosität in cP

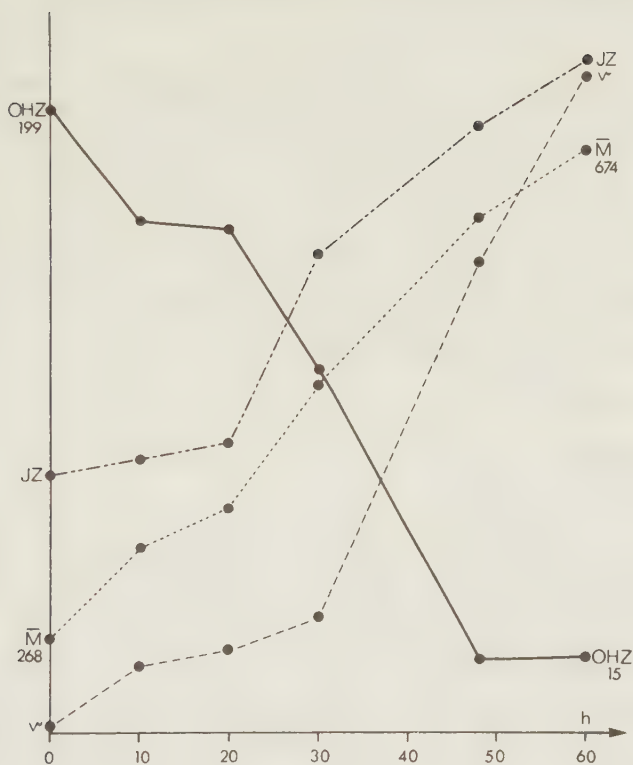


Abb. 30 Zeitabhängigkeit der Kennzahlen von Produkten einer Versuchsreihe mit Tetramethylammonium-Montmorillonit (Reaktionstemperatur = 240 °C)

OHZ = OH-Zahl

JZ = Jodzahl

$\bar{M}$ = mittleres Molekulargewicht

v = Viskosität in cP

1.3. Folgerungen aus Temperatur- und Zeitabhängigkeit

Für einen dimeren Oleylalkohol würde man einen Anstieg des Molekulargewichts auf das Doppelte und eine Abnahme der JZ auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes bei gleichbleibender OHZ erwarten. Da unsere Versuche auf eine Dimerisierung von Oleylalkohol abzielten, wurden die Versuchsbedingungen für ein dimeres Produkt geforderten Werten so gut als möglich angepaßt. Auf Grund der gewonnenen Erkenntnisse wurden deshalb alle weiteren Versuche bei 180°C und einer Reaktionsdauer von 48 Stunden durchgeführt.

2. Ergebnisse

In der Tab. 20 sind die Reaktionsbedingungen, die verwendeten Montmorillonite, die Ausbeuten an extrahierbaren Bestandteilen und die Kennzahlen der Reaktionsprodukte sämtlicher Versuche, die diskutiert werden, zusammengestellt. Hierbei muß man berücksichtigen, daß sich die Kennzahlen nur auf die extrahierbaren Bestandteile beziehen. Bei Versuchen, die zu relativ kleinen oder mittleren $\bar{M}$ -Werten führten, konnten die Reaktionsprodukte praktisch quantitativ extrahiert werden, wenn man geringe Substanzverluste bei der Trennung hinzuzählt. Mit steigendem $\bar{M}$ steigt auch der Anteil an nicht extrahierbaren Bestandteilen. Ihr Anteil kann in einigen Fällen bis zu 30 % betragen. Da es sich dabei vermutlich um hochmolekulare Substanzen handelt, führen diese Versuche also zu Produkten mit weit höheren $\bar{M}$ -Werten, als sie ermittelt wurden. Da man zur weiteren Extraktion der organischen Bestandteile und zu ihrer Untersuchung das Silicat durch Säurebehandlung zerstören müßte, wurde darauf verzichtet.

Tab. 20 Zusammenstellung der katalytischen Versuche sowie der Kennzahlen und Ausbeuten der jeweiligen Produkte

Versuchs- bedingungen T [°C] t [h]		Zwischenschicht- kation	mittleres Molekular- gewicht	Viskosi- tät cP 25°	Hydro- xylzahl	Jod- zahl	% extra- hierbare Bestand- teile
180	20	TMA ¹⁾ 0,16	284,3	34,310	199,3	96,05	88
180	48	TMA 0,16	301,1	38,902	184,8	90,95	78
200	20	TMA 0,16	324,0	40,986	165,4	92,30	89
200	48	TMA 0,16	401,3	45,540	169,9	93,65	85
200	72	TMA 0,16	322,5	47,679	169,4	103,9	82
220	20	TMA 0,16	342,3	54,786	168,3	108,1	85
220	48	TMA 0,16	366,8	58,698	161,4	110,5	85
240	10	TMA 0,16	344,4	52,730	160,8	107,5	88
240	20	TMA 0,16	376,5	57,856	158,5	110,75	96
240	30	TMA 0,16	432,0	68,780	111,4	131,8	84
240	48	TMA 0,16	645,1	187,128	14,0	153,25	88
240	60	TMA 0,16	674,0	250,608	14,8	163,75	68
240	72	TMA 0,16	557,0	108,710	52,9	150,0	74
260	20	TMA 0,16	447,0	73,236	99,0	139,8	90,4
260	48	TMA 0,16	660,6	191,268	12,0	154,8	84
180	48	TMA 0,08	372,5	52,405	176,2	102,0	92
180	48	TMA 0,24	262,5	30,208	208,9	96,4	96

1) Tetramethylammonium

Versuchs- bedingungen T[°C] t[h]	Zwischenschicht- kation	mittleres Molekular- gewicht	Viskosi- tät cP 25°	Hydro- xylzahl	Jod- zahl	% extra- hierbare Bestand- teile
180 48	TAA 2)	665,0	430,560	6,2	118,4	80
200 48	TAA	676,5	356,040	14,7	127,7	80
180 48	TBA 3)	655,0	295,492	10,4	147,7	76
200 48	TBA	622,0	222,400	13,5	136,5	80
180 48	Chlorcholin	613,0	186,300	17,9	126,2	80
180 48	Tetramethylphos- phoniumchlorid	521,0	149,390	16,9	105,8	74,5
180 48	TMA Diamin	701,0	208,800	13,9	144,0	75
180 48	$[(CH_3)_3N-CH_2-]_2$	708,5	442,680	10,5	128,5	74
180 48	$(CH_3)_3N-CH_2-$ $N(CH_3)_3$	707,0	518,870	13,5	102,3	64
180 48	Hexamethonium	334,5	44,260	160,2	97,0	94
180 48	Benzyl-TMA 4)	640,3	264,310	9,6	130,0	68
180 48	Benzyl-TAA 5)	663,0	480,240	8,2	108,7	82
180 48	Li ⁺	408,0	129,550	132,3	115,5	96
180 48	Na ⁺	328,0	56,320	175,0	103,6	100
180 48	Mn ²⁺	690,0	414,000	12,4	111,2	70
180 48	Co ²⁺	754,0	974,970 (40°C)	4,5	86,4	87
180 48	Ni ²⁺	604,0	329,370	12,7	108,3	80
180 48	Cu ²⁺	630,5	521,640	13,9	70,7	82,5
180 48	Zn ²⁺	1030,0	486,850 (40°C)	3,0	95,6	79
180 48	VO ²⁺	664,5	238,930	13,2	143,2	75

2) Tetraäthylammonium

3) Tetrabutylammonium

4) Benzyltrimethylammonium

5) Benzyltriäthylammonium

In der Abb. 31 ist der Zusammenhang zwischen $\bar{M}$ und der Viskosität dargestellt. Alle Versuche lassen sich wieder in zwei Gruppen einordnen. In der ersten Gruppe mit $\bar{M}$ bis etwa 550 steigt die Viskosität linear und nur leicht an. In der zweiten Gruppe mit hohen Molekulargewichten steigt die Viskosität steil an, wobei aber die einzelnen Werte untereinander stark streuen. Was läßt sich daraus ableiten?

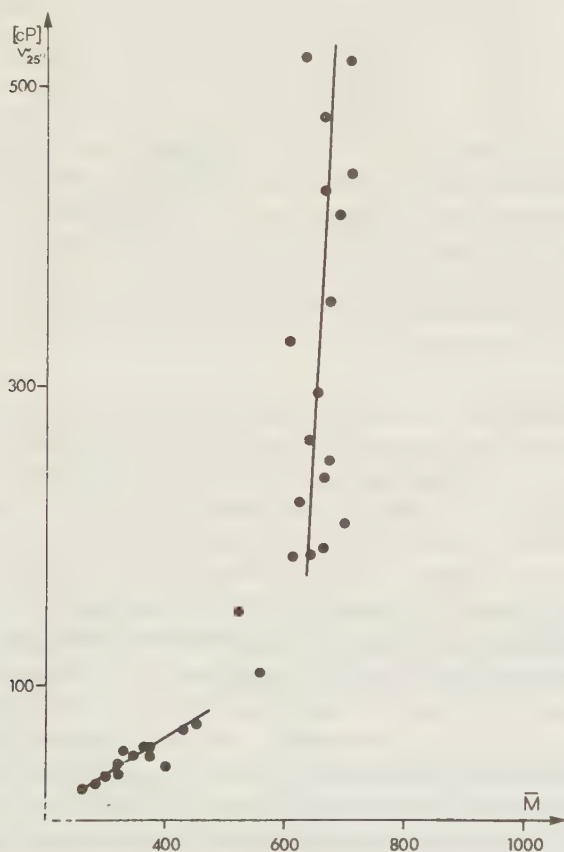


Abb. 31 Abhängigkeit der Viskosität vom mittleren Molekulargewicht

Normalerweise mißt man nicht direkt die Viskosität einer Substanz, sondern die Viskosität verschieden konzentrierter Lösungen dieser Substanz in einem geeigneten Lösungsmittel. Aus einer solchen Konzentrationsreihe läßt sich z. B. graphisch durch Extrapolation auf die Konzentration Null die sogenannte Viskositätszahl $[\eta]$ ermitteln. Für den Zusammenhang zwischen $[\eta]$ und $\bar{M}$ besteht eine von W. Kuhn aufgestellte Beziehung:

$$[\eta] = K_m \times \bar{M}^a \quad \text{bzw.}$$

$$\ln [\eta] = \ln K_m + a \ln \bar{M}$$

Trägt man $\ln [\eta]$ gegen $\ln \bar{M}$ auf, erhält man eine Gerade, deren Neigung dem Exponenten a entspricht. Der Wert von a richtet sich nach der Art der Moleküle und ermöglicht damit Rückschlüsse auf die Struktur unbekannter Substanzen. Für starre gestreckte Moleküle erhält man z.B. meist einen Wert von 0,6 bis 0,8. Eine Bestimmung der Viskositätszahlen ist allerdings erst bei hohen $\bar{M}$ -Werten sinnvoll.

Da im vorliegenden Fall die $\bar{M}$ -Werte relativ niedrig sind und uns nur geringe Substanzmengen zur Verfügung standen, verzichteten wir auf eine Bestimmung der Viskositätszahlen. Die von uns ermittelten Werte für a sind daher nicht mit in der Literatur angegebenen Werten vergleichbar.

In der Abb. 32 ist $\ln [\eta]$ gegen $\ln \bar{M}$ für alle Versuche aufgetragen. Unter Berücksichtigung aller Werte erhält man eine Ausgleichsgerade, aus deren Steigung man für a einen Wert von 2,70 ermittelt. Bei der Darstellung fällt auf, daß die Werte im oberen Molekulargewichtsbereich besonders stark streuen. Trennt man deshalb die Versuche in zwei Gruppen auf und ermittelt a für alle Werte von $\bar{M} < \text{etwa } 500$, so ergibt sich ein Wert von 1,47. Eine Bestimmung von a für die zweite Gruppe allein erscheint wegen der starken Streuung der Werte nicht sinnvoll.

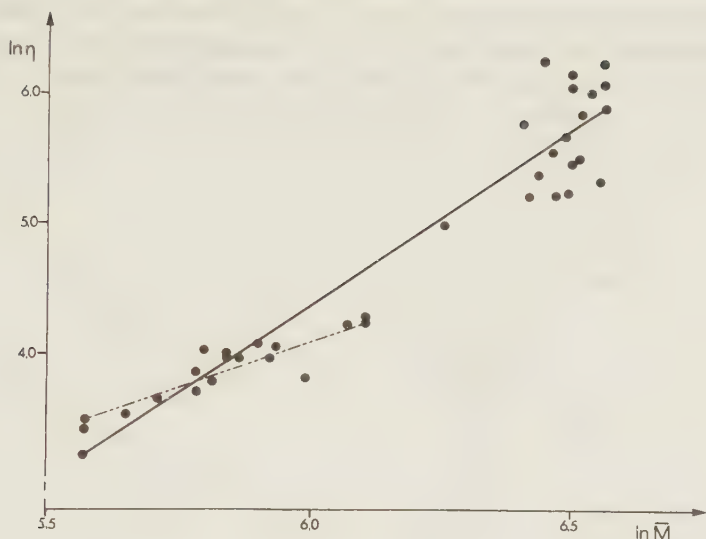


Abb. 32 Zusammenhang zwischen $\ln \eta$ und $\ln \bar{M}$

Die Anpassung der Geraden ($\ln \eta = \ln K_m + \alpha \ln \bar{M}$) an die experimentellen Daten wurde mit Hilfe einer linearen Regression durchgeführt. Als Maß für die Güte der Anpassung wurde das sogenannte Bestimmungsmaß r^2 errechnet. Sein Wert liegt zwischen 0 und 1; die Anpassung ist umso besser, je näher r^2 bei 1 liegt.

Für die Gerade mit $\alpha = 2,70$ beträgt $r^2 = 0,87$, für die Gerade mit $\alpha = 1,47$ ist $r^2 = 0,77$. Diese Werte sprechen eigentlich für eine gemeinsame Behandlung aller Versuche. Daß eine Aufteilung trotzdem sinnvoll ist, zeigen die Hydroxylzahlen.

Die Abb. 33 zeigt den Zusammenhang zwischen $\bar{M}$ und OHZ. Bei kleineren bis mittleren Werten von $\bar{M}$ zeigt sich ein starker linearer Abfall der OHZ. Bei $\bar{M}$ ca. 600 erreicht die OHZ einen sehr niedrigen Wert, der sich im Rahmen der Fehlergrenze bei weiter zunehmenden Molekulargewicht kaum mehr ändert.

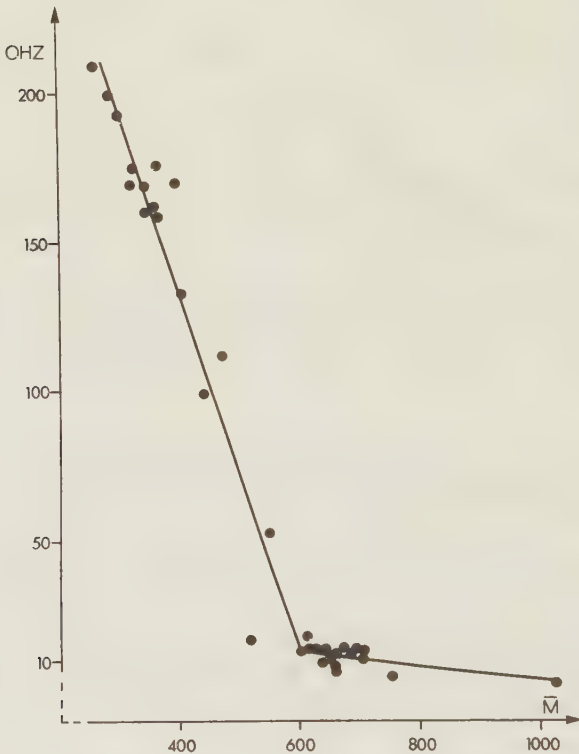


Abb. 33 Zusammenhang zwischen mittlerem Molekulargewicht und der Hydroxylzahl

Wie man aus der Abb. 34 sieht, besteht zwischen den Jodzahlen und den entsprechenden Werten von $\bar{M}$ kein so einfacher Zusammenhang. Bei kleinen $\bar{M}$ -Werten stehen die JZ noch in linearem Zusammenhang miteinander. Im $\bar{M}$ -Bereich zwischen etwa 600 und 700 streuen die JZ sehr stark mit Extremwerten von ca. 70 bzw. 160. Bei noch höheren Werten von $\bar{M}$ liegen die JZ im Bereich von ungefähr 90.

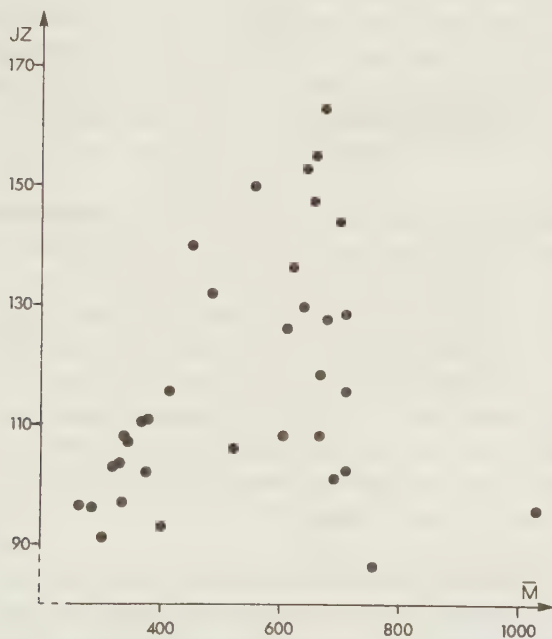


Abb. 34 Zusammenhang zwischen mittlerem Molekulargewicht und der Jodzahl

3. Versuche zur Deutung der Reaktionsprodukte

Für die Dimerisierung von Ölsäure hat den Otter (51) ein einfaches Modell entwickelt. Danach findet zunächst eine "Wasserstoff-Übertragungsreaktion" statt. Aus zwei Molekülen Ölsäure entstehen hierbei ein Molekül Diensäure und ein Molekül gesättigte Säure. Die Diensäure kann nun mit einem zweiten Molekül Diensäure oder mit einem Molekül einer einfach ungesättigten Säure in einer "Diels-Alder"-Reaktion zu cyclischen Dimeren reagieren. Diese können zu Trimeren weiterreagieren. Es ist allerdings sehr fraglich, ob der von den Otter vorgeschlagene Mechanismus der richtige ist. In seinem Modell könnte die maximale Ausbeute nur 66 % betragen. Es wurden aber gelegentlich mit Ölsäure schon höhere Werte gefunden.

In unserem Fall bestehen neben einer Dimerisierung des Oleylalkohols noch eine Reihe weiterer Reaktionsmöglichkeiten. Zunächst besteht die Möglichkeit, Wasser intramolekular abzuspalten. Dies würde zu einem Dien führen. Durch intermolekulare Wasserabspaltung zwischen zwei Alkoholmolekülen würde sich Dioleyläther bilden. Eine weitere Ätherbildung wäre denkbar, wenn sich ein Molekül Oleylalkohol an die Doppelbindung eines zweiten Moleküls anlagern würde. Auch der dimeren Alkohol könnte Wasser abspalten unter Bildung einer mehrfach ungesättigten Verbindung.

Diese denkbaren Reaktionsprodukte weisen ein Molekulargewicht von maximal 540 auf. Höhere Molekulargewichte können erreicht werden z.B. durch Bildung eines trimeren Alkohols, durch Dimerisierung von Dioleyläther oder durch Polymerisation des Diens. Diese in Frage kommenden Verbindungen sind mit ihren Kennzahlen in der Tab. 21 zusammengefaßt.

Tab. 21 Mögliche Reaktionsprodukte aus Oleylalkohol¹⁾ und deren Kennzahlen

Verbindung	Formel	$\bar{M}$	OHZ	JZ
Oleylalkohol	R-OH	268,5	199 (209)	99 (95) ²⁾
Dehydratisierter Oleylalkohol (Dien)	R-OH - H ₂ O	250,5	0	203
Dioleyläther	R-O-R	519	0	98
Dimerer Oleylalkohol	(R-OH) ₂	537	210	47
Dehydratisierter dimerer Oleylalkohol	(R-OH) ₂ - 2H ₂ O	501	0	152
Dimerer Dioleyläther	(R-O-R) ₂	1038	0	73

1) Zum Vergleich sind die Kennzahlen von Oleylalkohol auch aufgeführt

2) Der verwendete Oleylalkohol war nur von technischem Reinheitsgrad. Die angegebenen Werte sind direkte experimentelle Werte. Die theoretischen Werte (52) für reinen Oleylalkohol sind in Klammern aufgeführt.

Alle diese Reaktionsprodukte weisen charakteristische Kennzahlen auf, in denen sie sich voneinander teilweise stark unterscheiden. Durch einen Vergleich der experimentell ermittelten Werte mit denen der denkbaren Reaktionsprodukte kann man in den meisten Fällen die Vielzahl der Möglichkeiten stark einschränken. Dabei wird allerdings vorausgesetzt, daß es sich bei den Produkten nicht um reine Substanzen, sondern um Substanzgemische handelt, in denen zum Teil noch nicht umgesetzter Oleylalkohol vorhanden ist.

Betrachtet man die verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten, findet man, daß bei den Substanzen mit $\bar{M} < 550$ nur Werte einer Mischungsreihe aus Dioleyläther und Oleylalkohol mit den experimentellen Befunden in Einklang zu bringen sind. Die Abb. 35 zeigt, daß mit zunehmender Ätherbildung die OHZ abnehmen muß. Die JZ sollte sich dabei nicht ändern. Wie man sieht, liegen die experimentell ermittelten Werte jedoch stets über den theoretisch berechneten Werten einer Mischungsreihe aus Oleylalkohol und Dioleyläther. Diese mehr oder weniger große Diskrepanz ließe sich dadurch erklären, daß man es mit einem Gemisch zu tun hat, in dem neben den genannten Komponenten noch dimerer Alkohol in unterschiedlichen Anteilen vorliegt.

Einen Beweis für die eben diskutierte Deutung der Produkte mit $\bar{M} < 550$ liefern die IR-Spektren. In ihnen zeigt sich die zunehmende Ätherbildung durch eine Abnahme der OH-Bande bei ca. 3300 cm^{-1} und das Auftreten einer neuen Bande bei 1130 cm^{-1} , die man der C-O-Valenzschwingung der Äthergruppierung zuschreiben kann. Da alle Spektren mit gleicher Schichtdicke aufgenommen wurden, lassen sich die Intensitäten der verschiedenen Banden direkt vergleichen. Die IR-Spektren liefern außerdem einen Beweis für das Vorhandensein dimeren Alkohols; denn bei allen Reaktionsprodukten, bei denen man einen relativ großen Anteil an dimerem Alkohol postulieren muß, weisen die IR-Spektren auf einen hohen Alkoholanteil hin. Ein Bei-

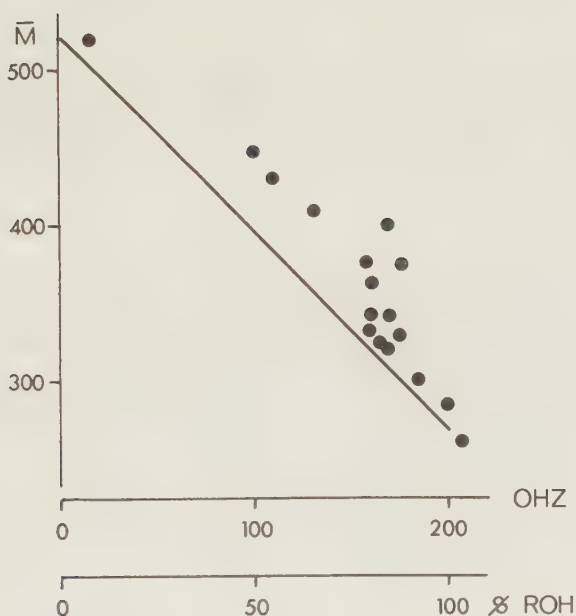


Abb. 35 Mittleres Molekulargewicht und Hydroxylzahl einer Mischungsreihe aus Dioleyläther und Oleylalkohol (R-OH). Die experimentell ermittelten Werte sind durch Punkte gekennzeichnet.

spiel soll dies erläutern: Für ein 50/50-Gemisch aus Oleylalkohol und Dioleyläther errechnet man ein Molekulargewicht von 400 und eine OHZ von 100. Gefunden wurde jedoch ein Produkt mit einem Molekulargewicht von 400 und einer OHZ von

170. Eine Zusammensetzung aus ca. 50 % Oleylalkohol, ca. 15 % Dioleyläther und 35 % dimerem Alkohol entspräche diesen Werten. Für dieses Gemisch muß man im IR-Spektrum eine sehr starke OH-Bande bei 3300 cm^{-1} und eine Bande bei 1050 cm^{-1} (C-O-Valenzschwingung) erwarten. Daneben sollte eine Bande geringer Intensität bei 1130 cm^{-1} das Vorhandensein von Äther anzeigen. Das Substanzgemisch mit $\bar{M}$ 400 und OHZ 170 zeigt im IR-Spektrum die erwarteten Banden mit den entsprechenden Intensitäten (Abb. 36).

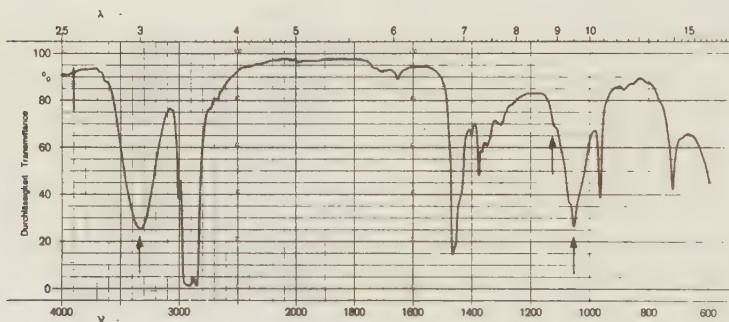


Abb. 36 IR-Spektrum eines Produktes mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 und einer Hydroxylzahl von 170.

In der Tab. 22 wird versucht, alle Produktgemische mit $M < 550$ unter den beschriebenen Gesichtspunkten zu analysieren. Der Vergleich der experimentell ermittelten Kenndaten mit den berechneten zeigt in den meisten Fällen eine recht gute Übereinstimmung. In zwei Fällen muß man wegen der hier auftretenden JZ auf einen relativ großen Anteil an einer mehrfach ungesättigten Verbindung mit einem Molekulargewicht von ca. 500, einer JZ von ca. 200 und einer OHZ < 10 schließen. Für die Entstehung einer solchen Verbindung müßte man Dehydrierungsreaktionen postulieren. Genaue Aussagen lassen sich hier also nicht machen.

Tab. 22 Vergleich experimenteller und berechneter Kennzahlen
für mögliche Produktzusammensetzungen

Versuchs- bedingungen T [°C] t [h]		Zwischen- schicht- kation	mögliche Produktzusammen- setzungen		Vergleich der experi- mentellen und berech- neten Kennzahlen		
					beob. berechn.		
180	48	TMA ¹⁾ 0,08	R-OH ²⁾	57,5 %	M	372	381
			R-O-R ²⁾	12,5 %	OHZ	176	177
			(R-OH) ₂ ²⁾	30,0 %	JZ	102	84
					IR(OH) sst ³⁾	sst	sst
180	20	TMA 0,16	R-OH	95,0 %	M	284	282
			R-O-R	- %	OHZ	199	200
			(R-OH) ₂	5,0 %	JZ	96	97
					IR(OH) sst	sst	sst
180	48	TMA 0,16	R-OH	87,5 %	M	301	301
			R-O-R	7,5 %	OHZ	185	185
			(R-OH) ₂	5,0 %	JZ	91	97
					IR(OH) sst	sst	sst
200	20	TMA 0,16	R-OH	78,0 %	M	324	324
			R-O-R	17,0 %	OHZ	165	164
			(R-OH) ₂	5,0 %	JZ	92	97
					IR(OH) sst	sst	sst
200	48	TMA 0,16	R-OH	48,0 %	M	401	406
			R-O-R	17,0 %	OHZ	170	168
			(R-OH) ₂	35,0 %	JZ	94	81
					IR(OH) sst	sst	sst

1) Bedeutung des Symbols siehe Tabelle 20

2) Bedeutung des Symbols siehe Tabelle 21

3) sehr starke OH-Bande bei 3300 und 1050 cm⁻¹

Versuchs- bedingungen T [°C] t [h]	Zwischen- schicht- kation	mögliche Produktzusammen- setzungen	Vergleich der experi- mentellen und berech- neten Kennzahlen				
			beob. berechn.				
200 72	TMA 0,16	R-OH	80,0 %	M	322	320	
		R-O-R	15,0 %	OHZ	169	170	
		(R-OH) ₂	5,0 %	JZ	104	97	
				IR(OH)	sst	sst	
220 20	TMA 0,16	R-OH	70,0 %	M	342	347	
		R-O-R	15,0 %	OHZ	168	171	
		(R-OH) ₂	15,0 %	JZ	108	92	
				IR(OH)	sst	sst	
220 48	TMA 0,16	R-OH	65,0 %	M	367	359	
		R-O-R	20,0 %	OHZ	161	161	
		(R-OH) ₂	15,0 %	JZ	110	92	
				IR(OH)	sst	sst	
240 10	TMA 0,16	R-OH	70,0 %	M	344	346	
		R-O-R	20,0 %	OHZ	161	161	
		(R-OH) ₂	10,0 %	JZ	107	95	
				IR(OH)	sst	sst	
240 20	TMA 0,16	R-OH	57,5 %	M	376	379	
		R-O-R	22,5 %	OHZ	158	156	
		(R-OH) ₂	20,0 %	JZ	111	89	
				IR(OH)	sst	sst	
240 30	TMA 0,16	R-OH	35,0 %	M	432	431	
		R-O-R	10,0 %	OHZ	111	111	
		(R-OH) ₂	20,0 %	JZ	132	125	
		(M 500, JZ 200)	35,0 %	IR(OH)	st ⁴⁾	st	

4) starke OH-Bande bei 3300 und 1050 cm⁻¹

Versuchs- bedingungen		Zwischen- schicht- kation	mögliche Produktzusammen- setzungen		Vergleich der experi- mentellen und berech- neten Kennzahlen		
T [°C]	t [h]				beob. berechn.		
260	20	TMA 0,16	R-OH	30,0 %	M	447	443
			R-O-R	10,0 %	OHZ	99	101
			(R-OH) ₂	20,0 %	JZ	140	130
			(M 500, JZ 200)	40,0 %	IR(OH)	st	st
180	48	TMA 0,24	R-OH	100,0 %	M	262	268,5
			R-O-R	-	OHZ	209	199
			(R-OH) ₂	-	JZ	96	99
					IR(OH)	sat	sat
180	48	TMPH ¹⁾	R-OH	0,0 %	M	521	521
			R-O-R	90,0 %	OHZ	17	20
			(R-OH) ₂	10,0 %	JZ	106	95
					IR(OH)	-	-
180	48	Hexa- methonium	R-OH	75,0 %	M	334	332
			R-O-R	20,0 %	OHZ	160	160
			(R-OH) ₂	5,0 %	JZ	97	97
					IR(OH)	st	st
180	48	Li ⁺	R-OH	45,0 %	M	408	410
			R-O-R	35,0 %	OHZ	132	131
			(R-OH) ₂	20,0 %	JZ	115	89
					IR(OH)	st	st
180	48	Na ⁺	R-OH	76,0 %	M	328	331
			R-O-R	14,0 %	OHZ	175	173
			(R-OH) ₂	10,0 %	JZ	104	95
					IR(OH)	sat	sat

1) Tetramethylphosphonium

Die Deutung der Reaktionsprodukte mit $M > 550$ bereitet weit-
aus größere Schwierigkeiten. Alle Produkte zeichnen sich
durch eine sehr kleine OHZ und eine relativ stark streuende
JZ aus. Aus der kleinen OHZ kann man schließen, daß Alkohol
in monomerer oder dimerer Form nur noch in Spuren vorhanden
ist.

Einen Teil der Produkte mit hohem $\bar{M}$ könnte man recht befrie-
digend so deuten, daß neben einem kleinen Anteil an dimerem
Alkohol (ca. 5 %), vor allem dimerer Äther und dehydratisier-
ter dimerer Alkohol vorliegen. Die Tab. 23 zeigt, daß sich
eine Reihe von Gemischen auf diese Weise recht gut charak-
terisieren läßt. Diese Reaktionsprodukte zeichnen sich alle
durch relativ niedrige JZ aus.

Die noch verbleibenden Produkte besitzen eine hohe JZ. Hier
muß man wieder für eine befriedigende Erklärung das Vorlie-
gen von mehrfach ungesättigten höhermolekularen Verbindungen
postulieren. Sollten zur ihrer Bildung wie bei der Dimeri-
sierung von Ölsäure "Wasserstoffübertragungsreaktionen"
stattfinden, müßte man die entsprechenden gesättigten Verbin-
dungen unter Umständen im unlöslichen Rückstand finden. Eine
genauere Analyse der Substanzen ist mit den von uns angewen-
deten Methoden in diesen Fällen nicht möglich.

Abb. 23 Vergleich experimenteller und berechneter Kennzahlen für mögliche Produktzusammensetzungen

Versuchs- bedingungen T [°C] t [h]	Zwischen- schicht- kation	mögliche Produktzusammen- setzungen	Vergleich der experi- mentellen und berech- neten Kennzahlen		
				beob.	berechn.
180 48	TAA ¹⁾	(R-OH) ₂ ²⁾ 5,0 %	M	665	664
		(R-O-R) ₂ ²⁾ 30,0 %	OHZ	6	10
		(R-OH) ₂ ²⁾ 65,0 %	JZ	118	123
		-2 H ₂ O ²⁾	IR(OH)	-	-
200 48	TAA	(R-OH) ₂ 5,0 %	M	676	664
		(R-O-R) ₂ 30,0 %	OHZ	15	10
		(R-OH) ₂ 65,0 %	JZ	128	123
		-2 H ₂ O ²⁾	IR(OH)	-	-
200 48	TBA ¹⁾	(R-OH) ₂ 5,0 %	M	622	610
		(R-O-R) ₂ 20,0 %	OHZ	14	10
		(R-OH) ₂ 75,0 %	JZ	136	131
		-2 H ₂ O ²⁾	IR(OH)	-	-
180 48	Chlor- cholinium	(R-OH) ₂ 8,0 %	M	613	622
		(R-O-R) ₂ 22,0 %	OHZ	18	16
		(R-OH) ₂ 70,0 %	JZ	126	126
		-2 H ₂ O ²⁾	IR(OH)	-	-
180 48	(CH ₃) ₃ N- CH ₂ -N(CH ₃) ₃	(R-OH) ₂ 7,0 %	M	707	707
		(R-O-R) ₂ 38,0 %	OHZ	14	14
		(R-OH) ₂ 55,0 %	JZ	102	114
		-2 H ₂ O ²⁾	IR(OH)	-	-
180 48	Benzyl- trimethyl- ammonium	(R-OH) ₂ 5,0 %	M	640	637
		(R-O-R) ₂ 25,0 %	OHZ	10	10
		(R-OH) ₂ 70,0 %	JZ	130	127
		-2 H ₂ O ²⁾	IR(OH)	-	-

1) Bedeutung des Symbols siehe Tab. 20

Versuchs- bedingungen T[°C] t[h]	Zwischen- schicht- kation	mögliche Produktzusammen- setzungen	Vergleich der experi- mentellen und berech- neten Kennzahlen			
					beob.	berechn.
180 48	Benzyl- triäthyl- ammonium	(R-OH) ₂	5,0 %	W	663	664
		(R-O-R) ₂	25,0 %	OHZ	10	10
		(R-OH) ₂ -2 H ₂ O ²	70,0 %	JZ	130	127
				IR(OH)	-	-
180 48	Mn ²⁺	(R-OH) ₂	5,0 %	W	690	691
		(R-O-R) ₂	35,0 %	OHZ	12	10
		(R-OH) ₂ -2 H ₂ O ²	60,0 %	JZ	111	120
				IR(OH)	-	-
180 48	Co ²⁺	(R-OH) ₂	0,0 %	W	754	743
		(R-O-R) ₂	45,0 %	OHZ	5	0
		(R-OH) ₂ -2 H ₂ O ²	55,0 %	JZ	86	116
				IR(OH)	-	-
180 48	Ni ²⁺	(R-OH) ₂	5,0 %	W	604	610
		(R-O-R) ₂	20,0 %	OHZ	13	10
		(R-OH) ₂ -2 H ₂ O ²	75,0 %	JZ	108	131
				IR(OH)	-	-

4. Charakterisierung des Dioleyläthers aus der katalytischen Reaktion mit Tetramethylphosphonium-Montmorillonit

Wie der Tab. 22 zu entnehmen ist, scheint Tetramethylphosphonium-Montmorillonit die Reaktionen recht spezifisch zur Bildung von Dioleyläther zu lenken. Es wurde deshalb mit diesem Katalysator eine größere Menge Oleylalkohol umgesetzt, um genügend Substanz für eine Destillation zu erhalten.

Eine fraktionierte Vakuumdestillation lieferte nach einem geringen Vorlauf, der als nicht umgesetzter Oleylalkohol charakterisiert werden konnte, eine praktisch farblose Substanz, deren Daten in der Tab. 24 mit Literaturwerten (53) bzw. berechneten Daten für Dioleyläther verglichen werden.

Tab. 24 Vergleich experimentell ermittelter Daten (Spalte 1) mit Literaturwerten bzw. berechneten Daten (Spalte 2)

Siedepunkt	218-220°C/0,03 Torr	
Schmelzpunkt	32 - 36 °C	34 - 35 °C
Brechungsindex bei 38 °C	1,4580	1,4560
Molekulargewicht	516	519
Kohlenstoffgehalt in %	84,09	83,24
Wasserstoffgehalt in %	13,48	13,49

Die gute Übereinstimmung der Werte zeigt, daß es sich bei der von uns isolierten Substanz mit Sicherheit um Dioleyläther handelt.

5. Rolle des Schichtsilicates

Montmorillonite, wie z.B. der Montmorillonit von Niederbayern aus der Grube Traich, haben eine Gesamtoberfläche von ca. $800 \text{ m}^2/\text{g}$ (54). Dabei beträgt der Anteil an äußerer Oberfläche ca. $80 \text{ m}^2/\text{g}$, an innerer Oberfläche ca. $720 \text{ m}^2/\text{g}$. Bei der Beurteilung katalytischer Reaktionen von Montmorillonit ist man daher zunächst nicht sicher, ob sich diese an der äußeren oder inneren oder an beiden Oberflächen abspielen. Man könnte sich vorstellen, daß an äußerer und innerer Oberfläche unterschiedliche Reaktionsprodukte entstehen. Im Endprodukt müßten dann unter Berücksichtigung von unverändertem Ausgangsmaterial wenigstens drei Stoffe zu finden sein. Die entscheidende Rolle der inneren Oberfläche zeigt sich daran, daß man mit Oleylalkoholkomplexen, in denen die Moleküle mit ihrer Längsachse senkrecht auf den Silicatebenen stehen, keine katalytischen Reaktionen erhält. Nur wenn die Moleküle mit ihrer Längsachse parallel zur Silicatschicht liegen (Tab. 17) und die beobachteten Schichtabstände $13,9 - 14,7 \text{ \AA}$ betragen, finden auch katalytische Reaktionen statt. Ein weiterer Beweis dafür ergibt sich aus dem Kationeneinfluß bei gleicher Struktur des Alkenolkomplexes.

Bei gleichmäßiger Verteilung steht einem austauschfähigem Kation eine innere Oberfläche von ca. $100 \text{ \AA}$ zur Verfügung. An der äußeren Oberfläche ist die Packungsdichte nur halb so groß. Bei den relativ kleinen zweiwertigen Kationen sind die jeweils einem Kation zur Verfügung stehenden Flächen noch einmal verdoppelt. Sie betragen für die äußere Oberfläche $400 \text{ \AA}^2$, für die innere Oberfläche $200 \text{ \AA}^2$.

Würden sich die Reaktionen nur an der äußeren Oberfläche abspielen, sollte der Einfluß der austauschfähigen Kationen relativ gering sein. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie Versuche mit Li- und Na-Montmorillonit zeigten. Bei dem Versuch

mit Na-Montmorillonit blieben ca. 76 % des Oleylalkohols unverändert, mit Li-Montmorillonit ca. 45 %. Mit Tetramethylphosphonium-Montmorillonit wurde der monomere Alkohol dagegen fast quantitativ umgesetzt.

Zwingender als der Einfluß unterschiedlicher Kationen auf die Reaktivität ist der Einfluß einer unterschiedlichen Belegungsichte mit ein und derselben Kationenart. Eine solche Versuchsserie wurde mit dem Tetramethylammonium-Montmorillonit durchgeführt.

In der Abb. 37 sind die mittleren Molekulargewichte bzw. die OHZ der Reaktionsprodukte gegen die Stickstoffgehalte der entsprechenden Tetramethylammonium-Montmorillonite aufgetragen. Die unterschiedlichen N-Gehalte wurden durch verschiedenen hohe Angebote der Tetramethylammoniumionen bei Kationenaustauschversuchen erreicht. Es ergibt sich ein starker Zusammenhang zwischen Austauschgrad und Reaktionsprodukt. Mit fallendem N-Gehalt ($= (\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Gehalt) steigt das mittlere Molekulargewicht deutlich an, während die OHZ stetig abnimmt.

Dieser Zusammenhang verlockt zu einem Vergleich der mit Kationen bedeckten Zwischenschichtfläche und dem katalytischen Verhalten. Setzt man für die Schichtdicke von Montmorillonit ca. 10 Å und seine Dichte ca. 2,8 g/cm³ an, so erhält man nach folgender Rechnung für die innere Oberfläche einer mit Kationen belegten Schichtseite einen Wert von knapp 360 m²/g Silicat.

$$\text{Volumen/Gramm Silicat} = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{2,8} = 0,357 \text{ (cm}^3/\text{g)}$$

$$\text{Fläche/Gramm Silicat} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{1}{d} = 0,0357 \cdot 10^8 \text{ (cm}^2) = 357 \text{ m}^2$$

Bei einem N-Gehalt von 0,6 % trifft damit ein $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ion auf eine Grundfläche von ca. 138 Å².

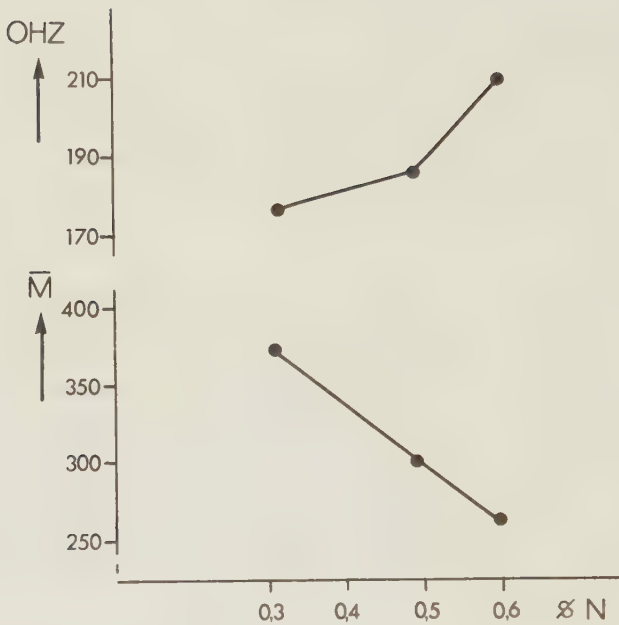


Abb. 37 Mittleres Molekulargewicht und Hydroxylzahl in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt der verwendeten Tetramethylammonium-Montmorillonite

$$\text{Fläche}/(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{-Ion} = \frac{35700}{43 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-3}} = 137,9 \text{ Å}^2/\text{Ion}$$

Stickstoffgehalte von 0,49 bzw. 0,31 % führen entsprechend zu Grundflächen pro $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ion von 169 bzw. 268 Å². Der mittlere Abstand der $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ionen im Schichtzwischenraum

errechnet sich daraus für eine quadratische Anordnung zu 11,74 Å, 13,0 Å und 16,4 Å. Der Radius eines kugelig gedachten $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ions beträgt ca. 3,3 Å. Zwischen den einzelnen Tetramethylammoniumionen sind daher freie Kanäle mit einer Höhe von ca. 5 Å und einer lichten Weite zwischen zwei Kationen von 5,61, 6,40 bzw. 9,80 Å. Da eine Alkylkette senkrecht zu ihrer Längsachse etwa 3,5 bis 4,5 Å beansprucht, liegen bei hohen Austauschgraden praktisch nur isolierte Oleylaalkoholmoleküle zwischen den großen Kationen vor. Bei einer lichten Weite von 9,8 Å dagegen können immer Kettenpaare dazwischenliegen. Dies könnte dazu führen, daß im ersten Fall keine Reaktion oder nur Reaktionen der Kettenenden, im zuletzt genannten Fall dagegen auch Dimerisierungen über die Doppelbindung möglich werden.

E. Anhang

Auf den folgenden Seiten sind Meßkurven des Schichtabstandes in Abhängigkeit von der Meßtemperatur sämtlicher untersuchter n-Alkanolkomplexe zusammengestellt. Die genauen Schichtabstandswerte sind bei Prof. Dr. A. Weiß, München hinterlegt.

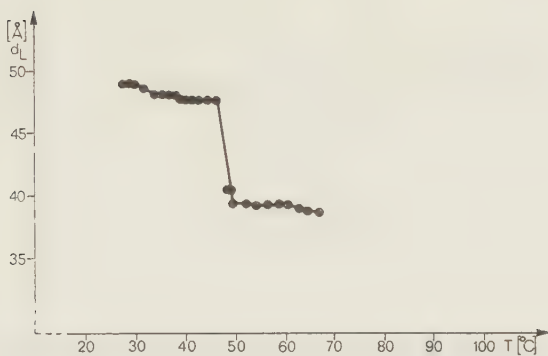


Abb. 38 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Mn-Montmorillonit (Schweiba) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

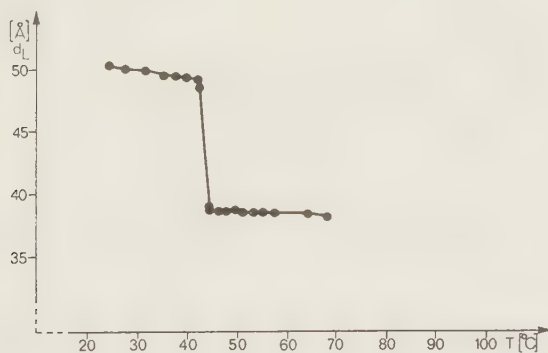


Abb. 39 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Co-Montmorillonit (Schweiba) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur



Abb. 40 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Ni-Montmorillonit (Schwaibe) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

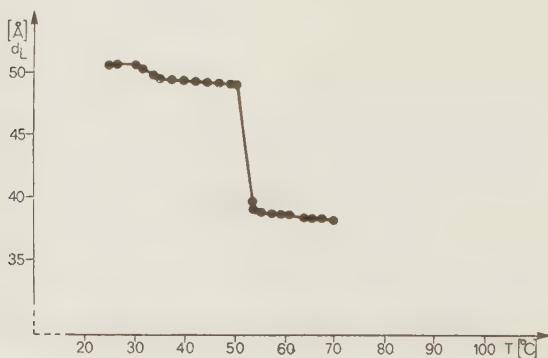


Abb. 41 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Cu-Montmorillonit (Schwaibe) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

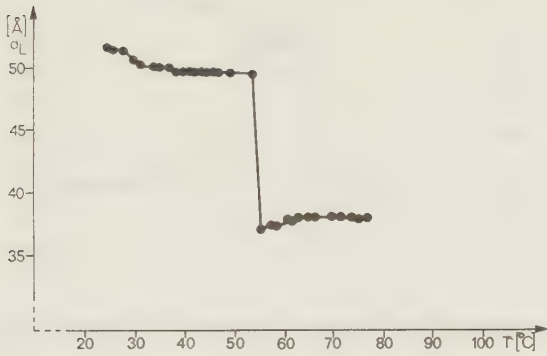


Abb. 42 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Zn-Montmorillonit (Schweiba) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

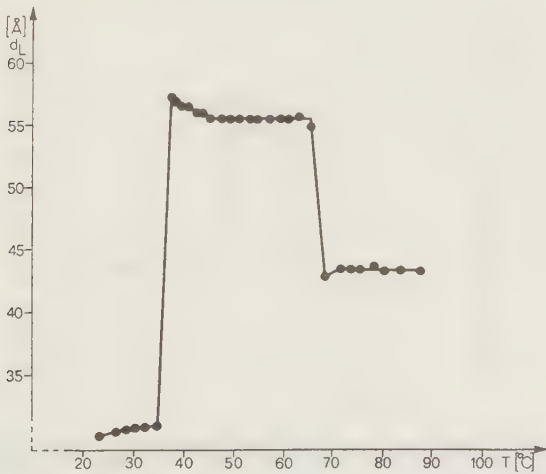


Abb. 43 Schichtabstand des n-Hexadecanolkomplexes von Mn-Montmorillonit (Schweiba) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

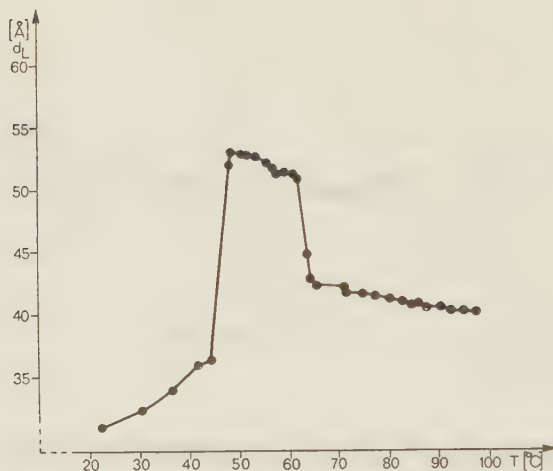


Abb. 44 Schichtabstand des n-Hexadecanolkomplexes von Co-Montmorillonit (Schwaiba) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

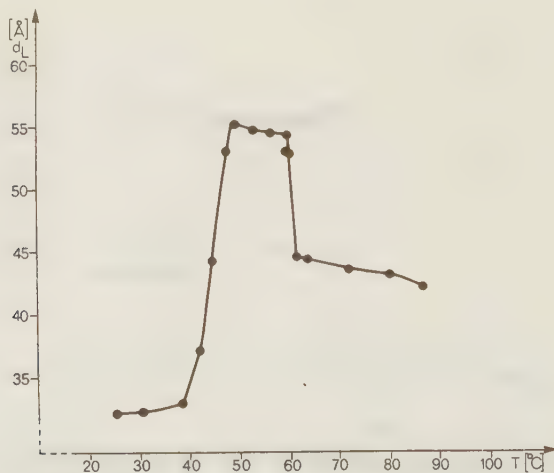


Abb. 45 Schichtabstand des n-Hexadecanolkomplexes von Ni-Montmorillonit (Schwaiba) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

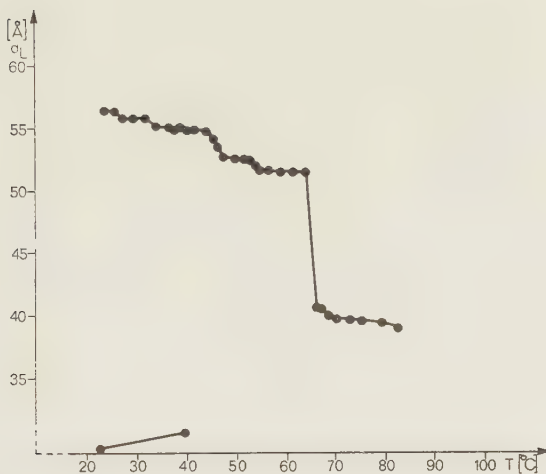


Abb. 46 Schichtabstand des n-Hexadecanolkomplexes von Cu-Montmorillonit (Schweiba) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

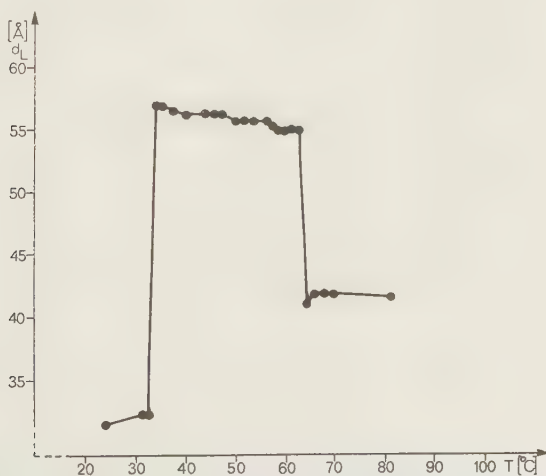


Abb. 47 Schichtabstand des n-Hexadecanolkomplexes von Zn-Montmorillonit (Schweiba) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

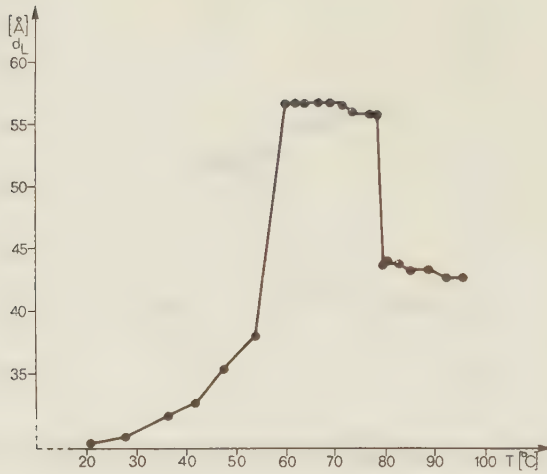


Abb. 48 Schichtabstand des n-Octadecanolkomplexes von Mn-Montmorillonit (Schwaiba) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

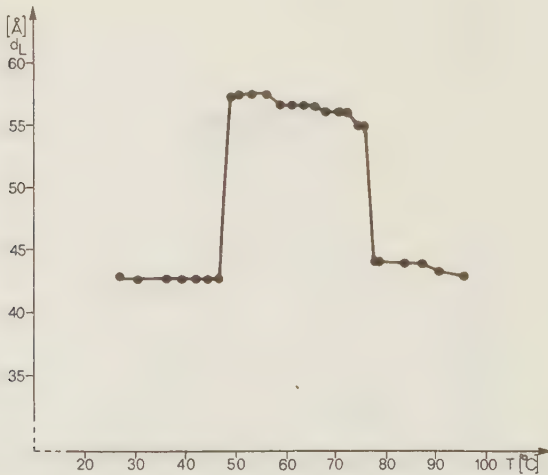


Abb. 49 Schichtabstand des n-Octadecanolkomplexes von Co-Montmorillonit (Schwaiba) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

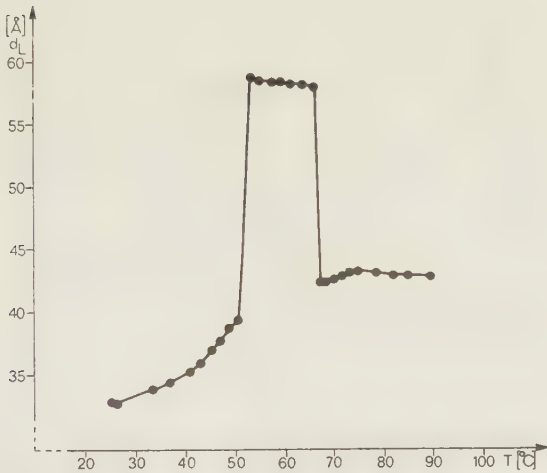


Abb. 50 Schichtabstand des n-Octadecanolkomplexes von Ni-Montmorillonit (Schwaiba) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

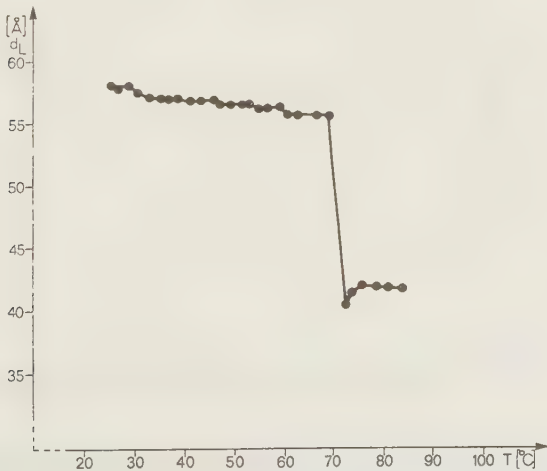


Abb. 51 Schichtabstand des n-Octadecanolkomplexes von Cu-Montmorillonit (Schwaiba) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

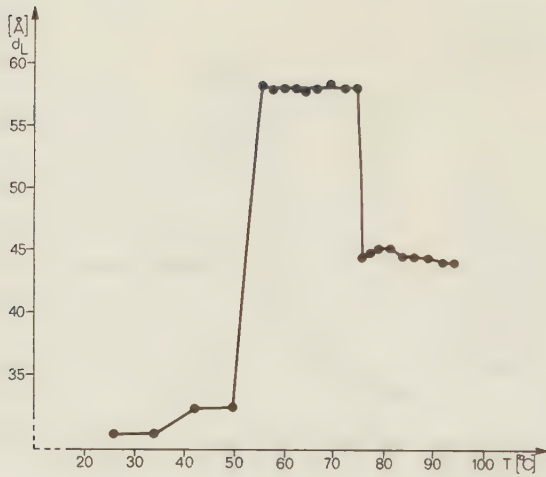


Abb. 52 Schichtabstand des n-Octadecanolkomplexes von Zn-Montmorillonit (Schwaiba) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

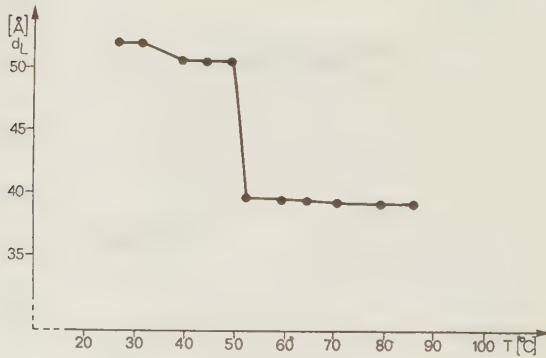


Abb. 53 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Mn-Hektorit in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

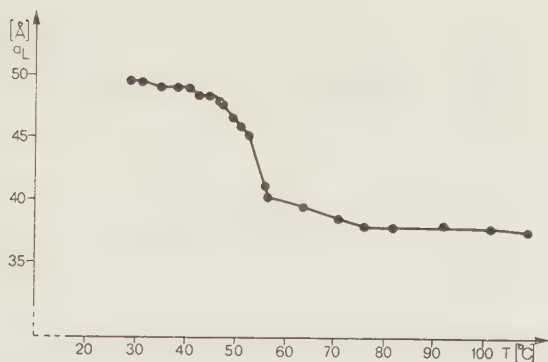


Abb. 54 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Co-Hektorit in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

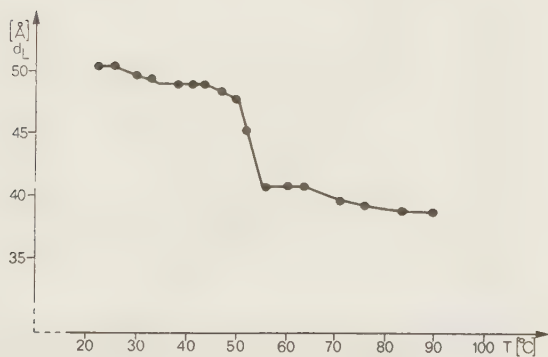


Abb. 55 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Ni-Hektorit in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

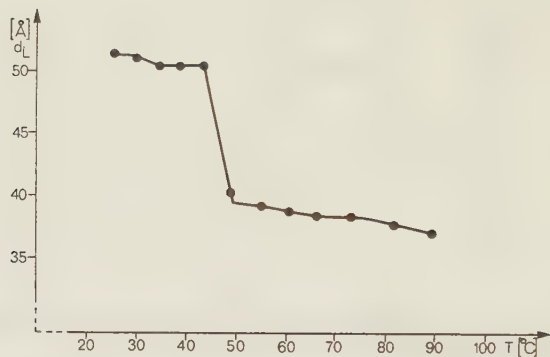


Abb. 56 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Cu-Hektorit in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

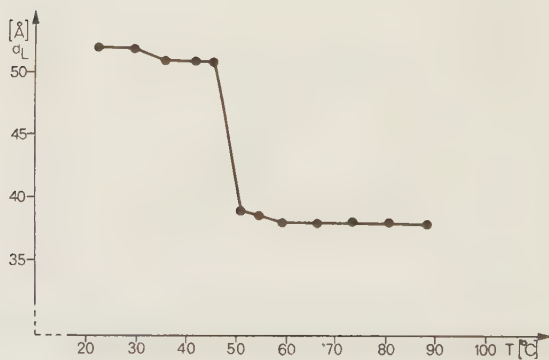


Abb. 57 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Zn-Hektorit in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

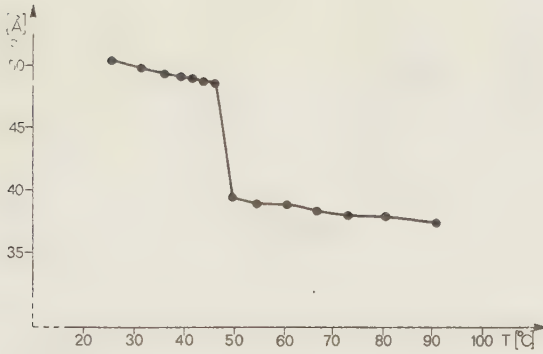


Abb. 58 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Mn-Bentonit (Wyoming) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

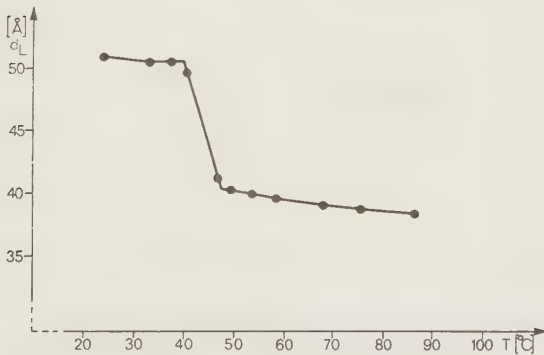


Abb. 59 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Co-Bentonit (Wyoming) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

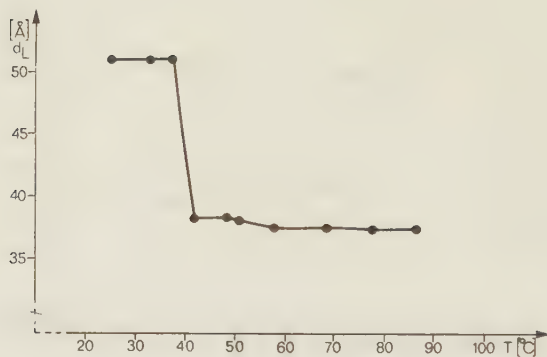


Abb. 60 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Ni-Bentonit (Wyoming) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

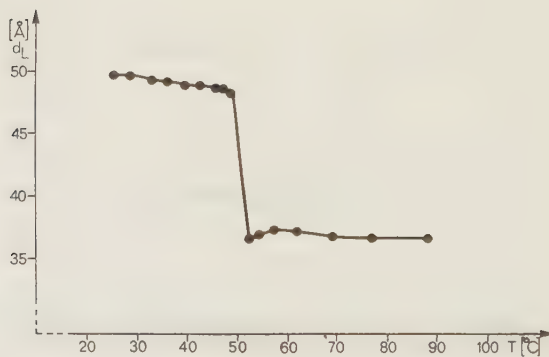


Abb. 61 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Cu-Bentonit (Wyoming) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

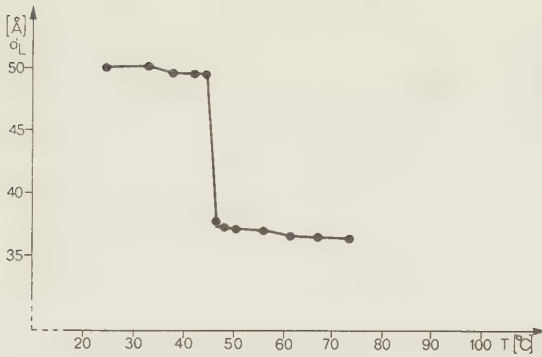


Abb. 62 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Zn-Bentonit (Wyoming) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

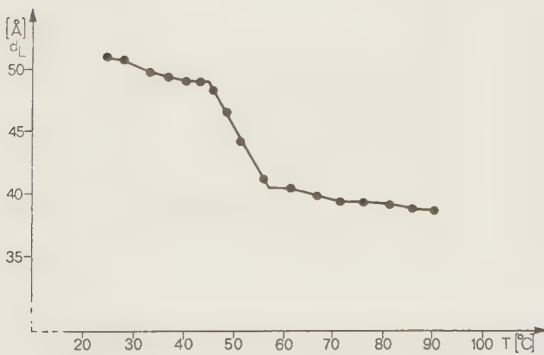


Abb. 63 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Mn-Montmorillonit (Cypern) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

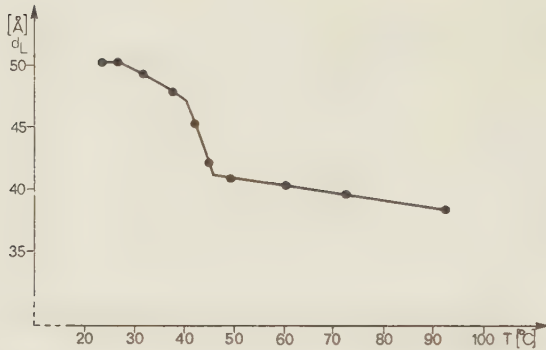


Abb. 64 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Co-Montmorillonit (Cypern) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

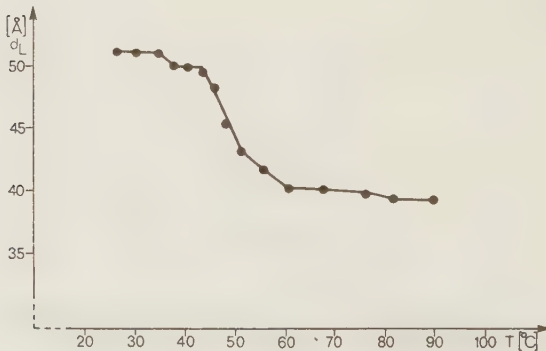


Abb. 65 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Ni-Montmorillonit (Cypern) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

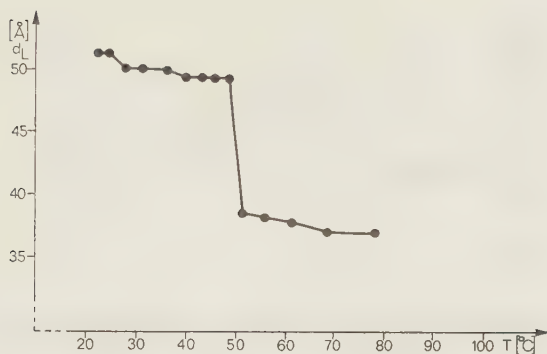


Abb. 66 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Cu-Montmorillonit (Cypern) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

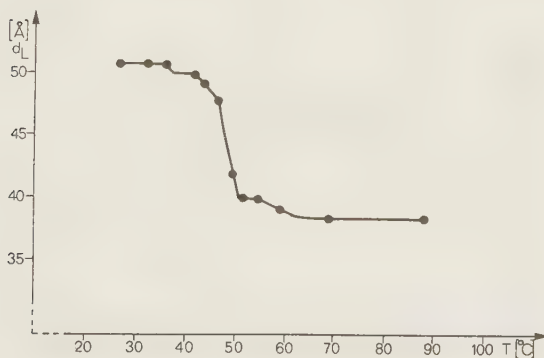


Abb. 67 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Zn-Montmorillonit (Cypern) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

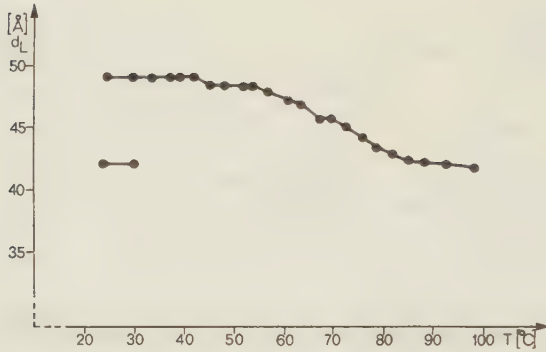


Abb. 68 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Mn-Beidellit in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

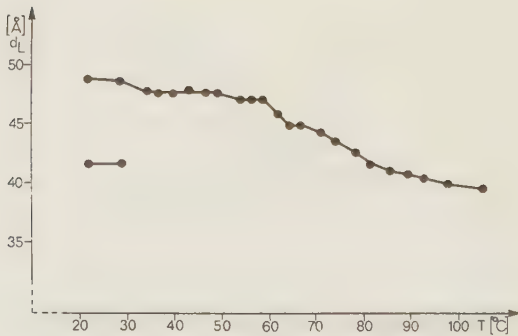


Abb. 69 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Co-Beidellit in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

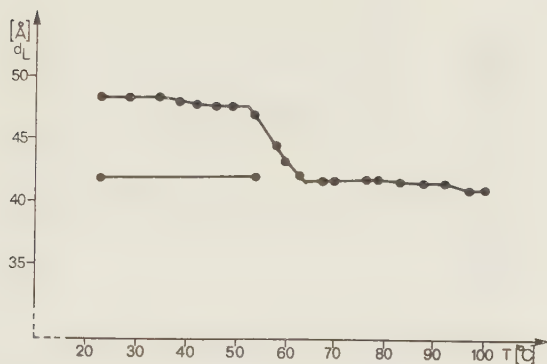


Abb. 70 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Ni-Beidellit in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

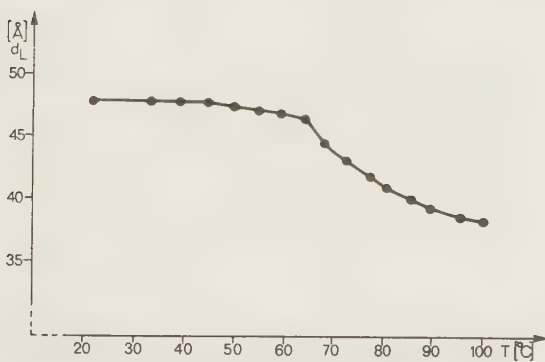


Abb. 71 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Cu-Beidellit in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

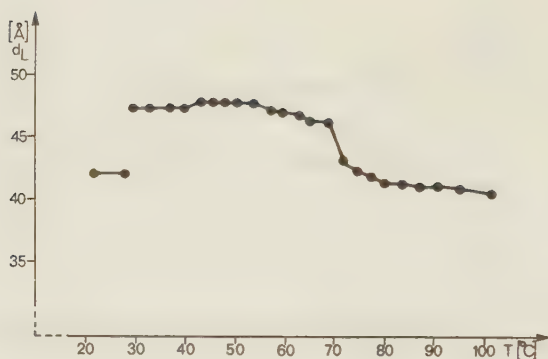


Abb. 72 Schichtabstand des n-Tetradecanoilkomplexes von Zn-Beidellit in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

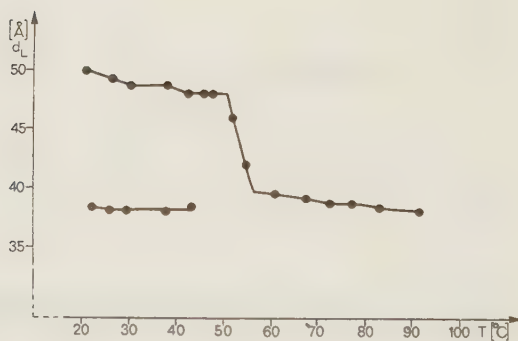


Abb. 73 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Mn-Saponit in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

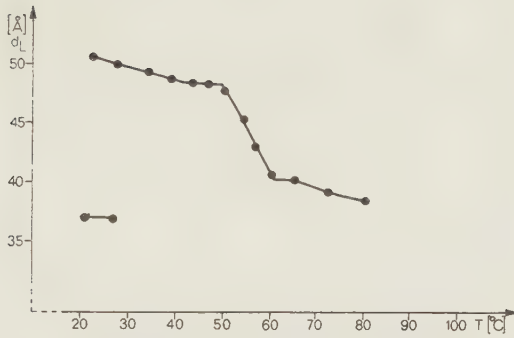


Abb. 74 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Co-Saponit in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

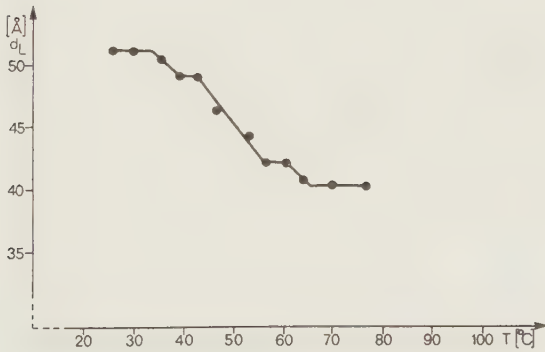


Abb. 75 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Ni-Saponit in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

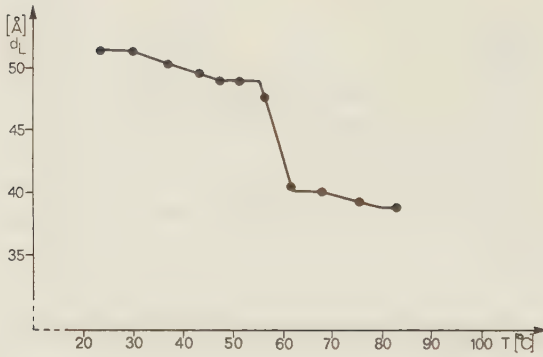


Abb. 76 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Cu-Saponit in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

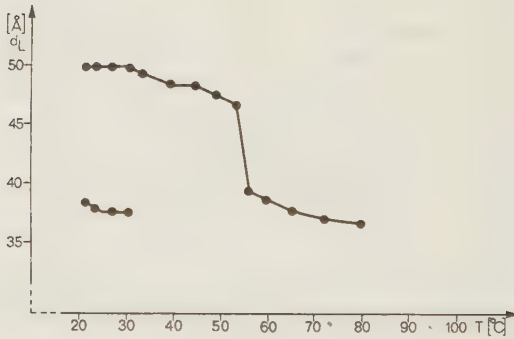


Abb. 77 Schichtabstand des n-Tetradecanolkomplexes von Zn-Saponit in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

Literaturverzeichnis

- 1) Deutsche Auslegeschrift 1134667 (1962)
- 2) Deutsche Auslegeschrift 1300936 (1969)
- 3) Deutsche Auslegeschrift 1443938 (1970)
- 4) Deutsche Offenlegungsschrift 1443968 (1969)
- 5) A. Weiss, Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie 17, 583 (1966)
- 6) R. Ehrlich, J. chem. Eng. Data 10, 403 - 4 (1965)
- 7) W. Hanhart u. C.K. Ingold, J. chem. Soc. 997 ff. (1927)
- 8) G.W. Brindley u. S. Ray, Am. Min. 49, 106 -115 (1964)
- 9) G. Roloff, Dissertation Heidelberg (1965)
- 10) A. Weiss u. G. Roloff, Proceedings of the Int. Clay Conf., Jerusalem, 266 (1966)
- 11) G.W. Brindley u. William F. Moll, Am. Min. 50, 1355 - 70 (1965)
- 12) J. Hanus, Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel 4, 91 (1901)
- 13) W.T. Robinson, R.H. Cundiff u. P.C. Marcunas, Anal. Chem. 33, 1030 (1961)
- 14) W.F. Bradley, J. Amer. Chem. Soc. 67, 975 (1945)
- 15) D.M.C. MacEwan, Trans. Farad. Soc. 44, 149 (1948)
- 16) R.H. Dowdy and M.M. Mortland, Clays and Clay Min. Proc. 15th Nat. Conf. V, 259 (1967)
- 17) K.K. Bissata, W.D. Johns and F.S. Cheng, Clay Minerals 7, 155 (1967)
- 18) A. Weiss, Clays and Clay Minerals 10, 191 (1963)
- 19) Y.I. Tarasevich u. F.D. Ovcharenko, Dokl. Phys. Chem. 187, 472 (1969); 182, 659 (1968)

- 20) I. Scheinberg u. D.D. Kemper, Clays and Clay Minerals 14, 117 (1965); Soil Sci. Soc. Am. Proc. 30, 700 (1966)
- 21) R. Greene-Kelly, J. Colloid Sci. 11, 77 (1956);
B.F. Hajek u. J.B. Dixon, Soil Sci. Soc. Am. Proc. 30, 1966
- 22) A. Heidemann u. G.W. Brindley, Amer. Mineralogist 53, 1232 (1968)
- 23) W.H. Slabough u. D.B. Hanson, J. Colloid Interface Sci. 29, 460 (1969)
W.H. Slabough u. A.D. St.Clair, J. Colloid Interface Sci. 29, 586 (1969)
- 24) Aragon de la Cruz u. A.M. de Andres, Proc. Internat. Clay Conf. Tokyo 1969, Jerusalem 1970, p. 198
- 25) G. Pfirrmann, G. Lagaly u. A. Weiss, Clays and Clay Minerals 21, 239 (1973)
- 26) G. Pfirrmann, Dissertation Heidelberg 1967
- 27) G. Lagaly u. A. Weiss, Kolloid-Z. Z. Polym. 248, 968 (1971); 248, 979 (1971)
- 28) G. Lagaly, S. Fitz u. A. Weiss, Angew. Chemie, Internat. Edit. 12, 850 (1973)
- 29) A. Weiss u. P. Brunner, auszugsweise vorgetragen beim 2nd Meeting European Clay and Clay Minerals Group, Strassburg (1974)
- 30) P. Brunner, Diplomarbeit München 1973
- 31) G. Lagaly, S. Fitz u. A. Weiss, Progr. Colloid Polym. Sci. 57, 54 (1970)
- 32) P.C. Hägele u. W. Pechhold, Kolloid-Z. Z. Polym. 241, 977 - 984 (1970)
- 33) S. Blasenbrey u. W. Pechhold, Rheol. Acta 6, 174 (1967)
- 34) W. Pechhold, Kolloid-Z. Z. Polym. 228, 1 (1968)
- 35) W. Pechhold, M.E.T. Hauber u. E. Liska, Kolloid-Z. Z. Polym. 251, 821 (1973)

- 36) G. Wobser u. S. Blasenbrey, Kolloid-Z. Z. Polym. 231, 622 (1969)
- 37) B.S. Garret, Oak Ridge Nat. Lab. Report Nr. 1745
- 38) G. Schön u. A. Weiss, Z. Naturf. 1974
- 39) Ch. Riekel, Dissertation München 1973
- 40) G. Lagaly u. A. Weiss, Int. Clay Conf. 1972
- 41) W. Pechhold u. S. Blasenbrey, Kolloid-Z. Z. Polym. 216/17, 235 (1967); 241, 955 (1970)
- 42) S. Blasenbrey u. W. Pechhold, Theor. Chim. Acta 6, 174 (1967)
- 43) A. Peterlin und E.W. Fischer, Z. Physik 159, 272 (1960);
A. Peterlin, J. Appl. Physics 31, 1934 (1960);
E.W. Fischer. Z. Naturf. 14a, 584 (1959)
- 44) F.P. Price, J. Chem. Phys. 31, 1679 (1959); 35, 1884 (1961)
J. Polym. Sci. 42, 49 (1960)
- 45) J.I. Lauritzen und J.D. Hoffmann, J. Chem. Phys. 31, 1680 (1959); J. Res. Nat. Bur. Stand. 64A, 73 (1960);
65A, 297 (1961)
- 46) G. Lagaly u. A. Weiss, Kolloid-Z. Z. Polym. 243, 48 - 55 (1971)
- 47) S. Fitz, Dissertation München 1977
- 48) H. Träuble, Naturwissenschaften 48, 277 (1971)
- 49) A. Weiss, J. Spiess, E. Stuke u. G. Lagaly, Z. Naturf. 276, 317 - 319 (1972)
- 50) G. Lagaly, Angew. Chem. 88, 637 (1976)
- 51) M.J.A.M. den Otter, Fette, Seifen Anstrichmittel 72, 667 (1970); 72, 875 (1970); 72, 1056 (1970)
- 52) Fettchem. Tabellen, Fa. Henkel (1971)
- 53) R. Peron u. C. Paquot, Compt. rend. 231, 237 (1951)
- 54) R.E. Grim, Clay Mineralogy 1968

Lebenslauf

Am 22. 2. 1949	geb. in Neuhaus am Schliersee als Sohn des Kaufmanns Hans Brunner und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Winzlmeyer
1955 - 1959	Besuch der Volksschule in Neuhaus
1959 - 1968	Besuch des Humanistischen Gymnasiums in Tegernsee
1968	Reifeprüfung
WS 1968/69	Beginn des Chemiestudiums an der Ludwig-Maximilians-Universität München
September 1970	Diplom - Vorprüfung
Februar 1973	Diplom - Hauptprüfung
Mai - Sept. 1973	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. A. Weiß am Institut für anorganische Chemie d. Universität
Oktober 1973	Beginn der Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. A. Weiß
Februar 1974 - August 1976	Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle

